

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

На правах рукописи



Текутьева Вероника Олеговна

**ОРИЕНТАЦИЯ И СУБСТРУКТУРА
ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Солдатенко Сергей Анатольевич

Воронеж – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Карбидизация поверхности монокристаллического кремния	13
1.1. Кристаллическая структура и свойства. Технологические подходы к синтезу β -SiC	13
1.1.1 Структура и температура синтеза плёнки	15
1.1.2 Структура плёнки и давление прекурсоров в реакторе	18
1.2. Основные подходы к снижению дефектности слоёв β -SiC	19
1.2.1 Типы кристаллических дефектов, возникающих в процессе синтеза и последующей обработки	20
1.2.2 Воздействие дефектов на функциональные свойства слоёв SiC	23
1.2.3 Закономерности роста β -SiC на буферном слое	24
1.2.4 Процесс и механизм согласованного замещения атомов	30
1.3. Ориентация и субструктура буферного слоя SiC на моно-Si, сформированного при карбидизации поверхности подложки, структура межфазной границы 3C-SiC/Si	34
1.3.1 Ориентационные соотношения 3C-SiC на подложках Si с различной ориентацией	34
1.3.2 Дислокационная структура межфазной границы 3C-SiC/Si	36
1.3.3 Проблема образования пор в кремниевой подложке	37
1.4. Фотонная обработка слоёв SiC	38
1.4.1 Лазерная обработка. Особенности взаимодействия слоёв SiC с лазерным излучением	39

1.4.2 Технологические подходы к синтезу карбида кремния некогерентным излучением	41
1.4.3 Закономерности и механизм твердофазной активации синтеза SiC	43
1.4.4 Оценка поглощенной энергии и модели фотонной активации	45
1.5. Выводы по главе 1 и постановка задачи	48
ГЛАВА 2. Материалы, способы получения пленочных гетероструктур, методы исследования и методики подготовки образцов для проведения исследований	51
2.1. Материалы и методы синтеза гетероструктур β -SiC/моно-Si	51
2.1.1 Установка для метода импульсной фотонной обработки	54
2.1.2 Методика получения многослойных периодических гетероструктур Si/C	55
2.2. Методы исследования	56
2.2.1 Методика подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований	57
ГЛАВА 3. Фазовый состав, субструктура и ориентация плёнок на кремнии, образующихся при карбидизации кремния в углеродсодержащей среде	60
3.1. Влияние ювенильной поверхности на синтез SiC и определение температурного порога его образования	60
3.1.1 Синтез плёнок SiC конденсацией углерода на поверхность вакуумного скола Si	60
3.1.2 Синтез плёнок SiC при конденсации углерода на поверхность скола (111) Si, предварительно произведённого на воздухе	63
3.2. Пороговая доза плотности энергии ИФО для образования SiC на кремнии. Первая карбидная фаза	68

3.2.1 Синтез сплошных пленок β -SiC на (111) Si методом ИФО	70
3.2.2 Синтез нанокристаллических плёнок карбида кремния ИФО периодических гетероструктур Si/C	75
3.3. Выводы по главе 3	79
ГЛАВА 4. Ориентации, субструктура пленок β-SiC и структура межфазной границы β-SiC/(111)Si	81
4.1. Структура и субструктура пленок SiC, синтезированных на подложке (111) Si при ИФО	81
4.2. Модель образования пакетной структуры дефектов упаковки	87
4.3. Выводы по главе 4	89
ГЛАВА 5. Влияние фотонной активации синтеза β-SiC на (111) Si	91
5.1. Энергии активации процессов рекристаллизации и роста субзерен при синтезе пленок β -SiC на (111) Si в атмосфере метана	91
5.2. Модели и оценка действия фотонной активации на диффузионные процессы	98
5.3. Выводы по главе 5	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

В фундаментальном аспекте интерес к ориентационной, структурной и субструктурной организации тонких пленок карбида кремния, выращенных на монокристаллической подложке в ходе твердофазного синтеза, обусловлен решением одной из задач кристаллофизики и кристаллохимии – установление закономерностей ориентированного роста и формирования субструктуры в системах с большим структурным несоответствием.

В практическом аспекте интерес к данной тематике обусловлен возможностью использования в микроэлектронике эпитаксиальных гетероструктур β -SiC на кремниевой подложке в качестве альтернативы дорогостоящим монокристаллическим подложкам карбида кремния. Современные требования микроэлектроники к подобным гетероструктурам – высокое ориентационное совершенство эпитаксиального слоя и одновременно низкая шероховатость его поверхности. Выполнить в полной мере эти требования непросто. С одной стороны для достижения строгой ориентации необходимы высокие температуры и длительность синтеза, с другой, для уменьшения шероховатости поверхности необходимы пониженные температуры и малые времена синтеза.

Большинство исследований последних лет структурной и субструктурной организации тонких пленок карбида кремния в ходе твердофазного синтеза касались технологических аспектов проблемы. Проводился поиск прекурсоров и параметров, способных понизить температуру синтеза. Особое внимание уделялось методам подготовки поверхности кремниевой подложки. Основные положения такого подхода наиболее полно отражены в обзорах Северино, Ла Виа, Кукушкина и др. Значительно меньше внимания уделялось роли в структурообразовании тонких пленок процессам эпитаксии на начальных этапах карбидизации (формирование буферного слоя SiC). В настоящий момент очевиден явный

недостаток системных данных о закономерностях сопряжения на межфазной границе пленка-подложка и особенностях субструктуры буферного слоя β -SiC.

Высокую эффективность в твердофазном синтезе широкого спектра тонкопленочных гетероструктур показал метод фотонной активации твердофазных процессов мощным излучением ксеноновых ламп. Внедрению метода фотонной обработки (ФО) способствовали следующие его особенности:

- широкий спектр излучения;
- возможность обработки в различных средах (вакуум, воздух, инертные и активные газы);
- масштабируемость для обработки поверхностей большой площади;
- точное дозирование времени воздействия;
- пространственная локализация энергии;
- высокая скорость нагрева, обеспечивающая подавление побочных процессов с незначительной температурной зависимостью.

Несмотря на успешное применение ФО для синтеза широкого спектра материалов (В.М. Иевлев, С.А. Солдатенко и др.), механизм обработки и его ассистирование в процессе формирования эпитаксиальных пленок β -SiC на кремнии остаётся до конца не ясным.

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных исследований, утвержденных Президиумом РАН (раздел 1.1 – «Физика конденсированных сред и материалы нового поколения»).

Цель и задачи исследования.

Цель данного исследования – установление закономерностей и особенностей ориентированного роста плёнок карбида кремния на кремнии при фотонной обработке некогерентным излучением ксеноновых ламп в углеродсодержащей среде.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

– установление основных закономерностей структурных, субструктурных и ориентационных превращений при твердофазном синтезе пленок карбида кремния, активированном фотонной обработкой;

– анализ ориентаций и зеренной структуры эпитаксиальных тонких пленок β -карбида кремния, с позиций кристаллогеометрических критериев;

– установление влияния подготовки поверхности подложки кремния в формировании эпитаксиальных пленок β -SiC при вакуумной конденсации углерода;

– оценка эффекта фотонной активации процессов в синтезе пленки β -SiC на кремниевой подложке.

Объект исследования – тонкие пленки β -SiC на кремниевой подложке, полученные карбидизацией поверхности подложки в углеродсодержащей среде при термической обработке (ТО) и ФО;

Предмет исследования – структурная и субструктурная организация тонких пленок β -SiC в зависимости от закономерностей эпитаксии и хемоэпитаксии, а также от способов подвода энергии.

Научная новизна:

Методами ПЭМ, ДБЭ и АСМ установлены особенности структурных и ориентационных превращений при твердофазном синтезе пленок SiC на кремнии. Впервые установлено, что:

1. При температуре 1125 К на поверхности вакуумного скола (111) Si в потоке углерода формируется сплошная эпитаксиальная пленка β -SiC с низкой шероховатостью, тогда как на поверхности скола в воздухе фаза β -SiC образуется локально в местах пробоя естественного оксида подложки.

2. При фотонной активации синтеза пленки β -SiC эффективная энергия активации процесса рекристаллизации зерен меньше, чем при термической активации синтеза в эквивалентных температурных условиях.

3. В процессе карбидизации подложки кремния первой образуется метастабильная фаза Si_5C_3 . Последующий бездиффузионный фазовый переход $\text{Si}_5\text{C}_3 \rightarrow \beta\text{-SiC}$ и действующие кристаллогеометрические критерии эпитаксии

обуславливают блочно-мозаичную структуру пленок β -SiC с высокой плотностью дефектов упаковки.

4. Основное ориентационное соотношение отвечает одновременно двум кристаллогеометрическим критериям эпитаксии и обусловлено ростовой природой. Дополнительные ориентации образуются в результате механического двойникования при релаксации термических напряжений.

Практическая значимость работы

Показана возможность формирования сплошных эпитаксиальных пленок β -SiC на (111) Si с низкой шероховатостью для создания высококачественных гетероструктур широкозонных полупроводников.

– разработан способ получения нанокристаллических эпитаксиальных пленок SiC на кремнии для использования в микроэлектронике (запатентовано);

– определены оптимальные технологические режимы синтеза тонких эпитаксиальных пленок карбида кремния методом ФО.

Методы исследований.

Достоверность результатов обеспечена применением высокоразрешающих методов:

- дифракции быстрых электронов (ДБЭ, ЭГ-100М);
- просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, ЭМВ-100 БР, CarlZeissLibra 120 и Philips420 STEM);
- оже-электронной спектроскопии (PNI-551, PNI-660);
- ИК-спектрометрии и атомно-силовой микроскопии.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние ювенильной поверхности подложки в процессе ее карбидизации проявляется в том, что на поверхности скола в вакууме формируется сплошная эпитаксиальная пленка β -SiC, тогда как на поверхности скола на воздухе карбидообразование происходит при той же температуре в местах пробоя естественного оксида в виде островков β -SiC.

2. Эффект фотонной активации твердофазного синтеза пленок β -SiC на кремниевой подложке проявляется в меньшем значении эффективной энергии

активации процесса рекристаллизации зёрен при ФО по сравнению с БТО (1,3 эВ при ФО и 1,8 эВ при БТО).

3. Пороговые значения температуры при ТО и плотности энергии импульса при ФО для начала образования фазы карбида кремния на кремниевой подложке (111) Si составляют: $T = 1125$ К и $E_{\text{и}} = 240$ Дж·см⁻¹ соответственно.

4. Многоориентационный характер хемозпитаксии при твердофазном синтезе эпитаксиальных пленок β -SiC на (111) Si предопределяет их высокую дисперсность. Основные ориентационные соотношения соответствуют двухосной текстуре в параллельной и двойниковой ориентации. Дополнительные ориентации возникают вследствие релаксации термического напряжения в гетероструктуре путем механического двойниковогоания.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов обеспечена проведением исследований с использованием высокоразрешающих методик дифракции быстрых электронов, просвечивающей электронной микроскопии, а также современных взаимодополняющих методов анализа: оже-электронной спектроскопии, ИК-спектрометрии и атомно-силовой микроскопии.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: «Комплексные проблемы техносферной безопасности» (Воронеж, 2015), «Современное состояние, актуальные проблемы и перспективные направления развития авиационного радиоэлектронного оборудования» (Воронеж, 2015), «Развитие личности – как стратегия современной системы образования» (Воронеж, 2016), «Инновационные разработки молодых ученых Воронежской области на службу региона» (Воронеж, 2016), «Актуальные проблемы энергосбережения и эффективности в технических системах» (Тамбов, 2016), «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016), «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы» (Воронеж, 2016), «Актуальные проблемы вооруженной борьбы войск (Коллективных сил) Организации Договора о коллективной безопасности

в воздушно-космической сфере» (Воронеж, 2016), «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016), «НАНО-2016» (Москва, 2016), «Современное состояние, актуальные проблемы и перспективные направления развития авиационного радиоэлектронного оборудования» (Воронеж, 2016), «Новая наука: стратегии и векторы развития» (Магнитогорск, 2017), «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017), «Авиакосмические технологии» «АКТ-2017» (Воронеж, 2017), «Актуальные проблемы и перспективные направления развития комплексов авиационного оборудования» (Воронеж, 2017), «19-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике» (Санкт-Петербург, 2017), «Гражданская авиация на современном этапе развития науки, техники и общества» (Москва, 2018), «Химические проблемы современности» (Донецк, 2018), «Молодежные чтения, посвященные памяти Ю.А. Гагарина» (Воронеж, 2018), «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2018), «Авиакосмические технологии» «АКТ-2018» (Воронеж, 2018), «VIII Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 100-летию Воронежского государственного университета. Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» «ФАГРАН-2018» (Воронеж, 2018), «Взгляд молодых на проблемы региональной экономики - 2018» (Тамбов, 2018), «Устойчивое развитие науки и образования» (Москва, 2020), «Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ» (Воронеж, 2023), «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2023), «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике, КЭЛТ – 2023» (Черноголовка, 2023).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 29 работ, **4 статьи** из которых – в ведущих рецензируемых изданиях.

В том числе **3 статьи**, индексируемые в базах данных Web of Science:

1. Kuz'mina V.O. (Tekutyeva V.O.) Influence Sputtering Conditions on Electrical Characteristics of Si-LiNbO₃ Heterostructures Formed by Radio-Frequency Magnetron Sputtering / M. Sumets, V. Ievlev, A. Kostyuchenko // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014. – V.603:1. – pp. 202-215.

2. Tekutyeva V.O. Activation energy of subgrain growth process and morphology evolution in β -SiC/Si(111) heterostructures synthesized by pulse photon treatment method in a methane atmosphere / A.A. Sinelnikov, S.A. Soldatenko, M. Sumets // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – V.29. – P. 20097-20103.

3. Tekutyeva V.O. Substructure of β -SiC Films Synthesized on the Surface of Vacuum and Air Cleavage of Mono-Si / S. A. Soldatenko, A. A. Lukin // Surface Engineering and Applied Electrochemistry – 2025. – V.61. – No. 3. – pp. 385–392.

1 работа в научном издании, рекомендованном ВАК:

4. Текутьева В.О. Процессы роста субзерен и развитие морфологии при синтезе пленок β -SiC на Si(111) в атмосфере метана / С.А. Солдатенко, А.А. Синельников // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2018. – № 22-24 (270-272). – С. 96-106.

1 патент РФ – «Способ синтеза нанокристаллического карбида кремния на кремниевой подложке» Патент № 2022110697 от 07.02.2023г.

Личный вклад автора

Определение направления исследования и постановка задач выполнены первым научным руководителем – академиком РАН, д.ф.-м.н., профессором В. М. Иевлевым. Синтез гетероструктур β -SiC/Si осуществляли методом ИФО на установке УОЛП-1М в ВГТУ под руководством доцента С.А. Солдатенко. Ориентацию, структуру и субструктуру пленок SiC исследовали методами ПЭМ, ДБЭ и ДБЭО на электронном микроскопе CarlZeissLibra 120 (ЦКП НО ВГУ, к.ф.-м.н. А. А. Синельников) и электронографе ЭГ-100 (ВГТУ,

к.ф.-м.н. С. А. Солдатенко). Анализ и обработка данных проведена автором. Элементный состав карбидизированной поверхности кремния определяли методом Оже-электронной спектроскопии (ЭОС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100 (ВГУ, к.ф.-м.н., доцент А. И. Донцов). Рельеф и шероховатость поверхности образцов исследовали методами АСМ на атомно-силовом микроскопе (NT-MDT Solver P47, ВГТУ, к.ф.-м.н. А. В. Костюченко) с последующим моделированием экспериментальных данных лично автором. Моделирование и оценка эффекта фотонной активации диффузионных процессов проведена под руководством д.ф.-м.н., профессора ВГУ Б. М. Даринского. Данные по ИК-спектроскопии получены совместно с доцентом А.Н. Лукиным в ЦКП НО ВГУ. Обсуждение результатов и написание статей проводилось совместно с к.ф.-м.н., С. А. Солдатенко. Формулировка выводов по итогам проделанной работы, а также представление результатов на международных и всероссийских научных конференциях осуществлялись лично автором.

Настоящая работа была выполнена на кафедре физики твердого тела ФГБОУ ВО «Воронежского государственного технического университета» и лаборатории электронной микроскопии на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет».

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем диссертации составляет 118 страниц, включая 41 рисунок, 4 таблицы, список литературы, который содержит 136 наименований, включая публикации по теме диссертации.

ГЛАВА 1. Карбидизация поверхности монокристаллического кремния

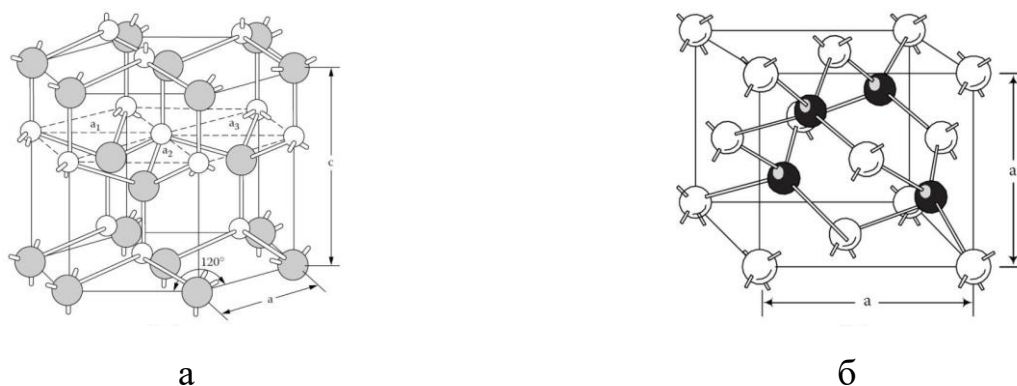
Интерес к разработке силовых устройств, устойчивых к радиации и высокой температуре стимулирует разработку технологий создания функциональных устройств на базе карбида кремния – материала с высокой теплопроводностью, широким диапазоном рабочих температур, высокими параметрами коммутирования. Существует много проблем на пути создания высокопроизводительных устройств на основе SiC, поскольку гетероэпитаксиальная 3C-SiC/Si межфазная граница характеризуется большим несоответствием параметров решетки (19 % при комнатной температуре) и коэффициентом теплового расширения (~23 % при 1125 К и 8 % при 293 К). Как следствие, возникают кристаллографические дефекты, остаточные упругие напряжения и прогиб пластины. В главе, с акцентом на методе CVD, проанализированы закономерности процесса «карбидизации» (роста буферного слоя β -SiC на кремнии), рассмотрена модель формирования буферного слоя по механизму согласованного замещения атомов в кристаллической решетке кремния, а также возможность активации синтеза β -SiC методом фотонной обработки.

Технологические подходы к синтезу β -SiC включают в себя, в основном методы, основанные на твердофазных реакциях, химическом осаждении из паровой фазы (CVD). В этом процессе газообразные реагенты, содержащие кремний и углерод, подаются в реактор и осаждаются на нагретую подложку, образуя тонкие плёнки или покрытия из SiC, например, метилтрихлорсилан и водород, или тетраметилсилан и водород.

1.1. Кристаллическая структура и свойства. Технологические подходы к синтезу β -SiC

Кубический карбид кремния имеет структуру типа алмаза (Fd3m). В этой структуре атомы кремния и углерода чередуются в узлах кубической решётки,

образуя прочную атомную структуру с высокой твёрдостью. Каждый атом кремния окружён 4 атомами углерода, а каждый атом углерода окружён 4 атомами кремния, формируя тетраэдрические координационные полиэдры. Кристаллические структуры SiC приведены на рисунке 1.1.



а – кубическая, б – гексагональная

Рисунок 1.1 – Распространённые кристаллические структуры SiC

Прочные ковалентные связи между атомами кремния и углерода обеспечивают высокую твёрдость, термическую стабильность и полупроводниковые свойства.

SiC обладает шириной запрещённой зоны около 2.4 эВ, что позволяет ему работать при высоких температурах и напряжениях по сравнению с кремнием. Благодаря своей структуре, карбид кремния:

- обеспечивает высокую подвижность электронов и дырок, что важно для повышения эффективности электронных свойств;
- эффективно отводит тепло, что предотвращает перегрев электронных компонентов и повышает их надёжность;
- устойчив к химическим воздействиям, это позволяет использовать его в агрессивных средах.

В связи с чем, β -SiC является перспективным полупроводниковым материалом, который находит применение в различных областях электроники, особенно в тех, где требуются высокие рабочие температуры, напряжения и частоты.

1.1.1. Структура и температура синтеза плёнки

Для уменьшения напряжения, возникающего из-за несоответствия решёток и коэффициентов теплового расширения SiC и Si и образования дефектов в плёнке, требуется низкий температурный режим [1].

В работах [2-10] были предприняты попытки получения 3C-SiC/Si при температурах роста плёнок ниже 900°C в основном с использованием прекурсоров типа углерод и кремний. Авторы [2] исследовали рост 3C-SiC на (001) Si при температурах 900°C с использованием силациклобутана со скоростью роста плёнки 4-5 мкм/ч. В работе [11] получены плёнки SiC на чистом Si (001) в кварцевом реакторе с горячими стенками при температуре 1170°C с использованием тетраметилсилана в качестве единственного прекурсора, что позволило получить эпитаксиальные плёнки 3C-SiC, выращенные на предварительно карбидизированной поверхности Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE). Плотность дислокаций для плёнки 3C-SiC толщиной в полмикрона составляет 10^{11} см^{-2} . Данные результаты представляют собой величины того же порядка, что и плотность в работе [12] с использованием силациклобутана при 750°C. В работе [13] в ходе реакции PECVD Si (001) с газовой смесью $\text{SiCl}_4\text{--CH}_4\text{--Ar--H}_2$ растёт нанокристаллическая плёнка 3C-SiC.

В работе [14] получены буферный слой и эпитаксиальные плёнки 3C-SiC с использованием аналогичной реакционной системы при температуре выше 850°C, при низких температурах плёнки – поликристаллические. Система «силан-пропан» в диапазоне температур 900°C – 1300°C была использована в работе [15]. В реакторе с горячими стенками [16] плёнки 3C-SiC содержат дефекты упаковки и микродвойники на плоскостях {111}, оптимальная структура получена при температуре 1250°C.

В работе [17] плёнки получены методом высокотемпературного химического осаждения из газовой фазы (HTCVD). Эпитаксиальный рост происходит путем преобразования кристалла координированным замещением

атомов. Общая структура связей между атомами не разрушается. На первом этапе первая половина атомов кремния Si последовательно заменяется атомами углерода C в результате реакции Si с газом CO, происходит эпитаксиальный рост 3C-SiC. На втором этапе оставшаяся половина атомов Si последовательно заменяется атомами C за счет реакции SiC с газом CF₄. Подложка упорядочивает полученные структуры, используя исходные химические связи между атомами в кремнии. Было экспериментально установлено, что скорость роста при CVD-эпитаксии 3C-SiC монотонно уменьшается с ростом температуры. Это связано с обеднением газовой фазы ростообразующими компонентами за счет гетерогенной кристаллизации и увеличением вклада гомогенной кристаллизации в области подложки. Эффект гомогенной кристаллизации замечен при максимальных температурах эпитаксии и потоках моносилана. Показано, что при осаждении карбида кремния в интервале 1200 – 1390°C при расходе водорода 5,5 л/мин и соотношении Si/C на входе в реактор 0,26, в диапазоне 1200–1300°C, происходит рост преимущественно поликристаллических слоев с включениями монокристаллической фазы. В интервале 1300–1350°C растут текстурированные пленки 3C-SiC, при 1390°C происходит рост монокристаллического 3C-SiC и 2H-SiC. Сокращение расхода пропана при фиксации моносилана приводит к изменению структуры слоя с монокристаллической на поликристаллическую. Соотношение потоков пропана и моносилана на входе в реактор изменялось от 1,3 до 0. Определен диапазон оптимальных температур подложки, позволяющий получать слои карбида кремния с минимальным уровнем механических напряжений. Минимальные значения напряжений, независимо от способа приготовления буферного слоя, соответствуют диапазону температур роста 1350–1370°C.

В работе [18] в результате магнетронного распыления получены аморфные тонкие плёнки SiC на графитовой подложке. Согласно рисунку 1.2 термообработка полученных плёнок при температуре 1000°C приводит к образованию первой «предкарбидной» фазы Si₅C₃.

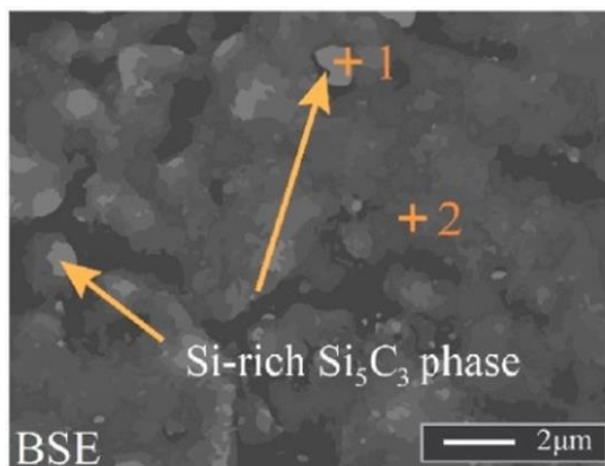


Рисунок 1.2 – СЭМ-изображение плёнки SiC при ТО 1000°C [18]

При повышении температуры отжига до 1200°C метастабильная фаза Si_5C_3 переходит в кубическую модификацию SiC, а при 1400°C – в 6H-SiC (гексагональная фаза). С увеличением температуры отжига диффузия Si в матрицу графита возрастает, морфология поверхности плёнок становится однороднее.

Таким образом, при низких температурах у адсорбированных атомов нет энергии, достаточной для перемещения по подложке или соответствующей ориентации. Происходит осаждение аморфных или поликристаллических плёнок. Диапазон (900°C – 1300°C) приводит к высокой скорости зародышеобразования с относительно низкой скоростью роста плёнок. В таком диапазоне температур величина межфазной энергии способствует параллельной эпитаксии зародышей роста и подложки, и образуются ориентированные буферные слои 3C-SiC. Таким образом, для роста монокристаллических плёнок необходим диапазон температуры (900°C – 1300°C). При гомоэпитаксиальном росте уместно перейти к температурам выше 1300°C, при которых скорость зародышеобразования ниже, а общая скорость роста выше.

1.1.2. Структура плёнки и давление прекурсоров в реакторе

Наряду с температурой на структуру плёнки влияет давление прекурсоров, влияющее на скорость осаждения. Пленки 3C-SiC синтезируют в режимах атмосферного (APCVD) и низкого давления (LPCVD) [1].

Режим LPCVD имеет ряд преимуществ:

- чистота газа в реакционной камере;
- однородность растущей плёнки по толщине.

Преимущества связаны со скоростью роста при понижении давления в реакторе.

В работе [19] плёнки 3C-SiC на Si(111) подложках растут в условиях атмосферного давления в диапазоне 1150°C–1350°C. Получено значение энергии активации механизма массопереноса (0,26 эВ). Это характерное значение для роста плёнки с учётом газовой диффузии реагентов через толстый пограничный слой на поверхности в режиме атмосферного давления. Согласно [20-22] рост 3C-SiC сопровождается зарождением трехмерных островков и вторичным зародышеобразованием при APCVD. Синтез в режиме LPCVD приводит к «огранке» островков 3C-SiC, скорость латерального роста островков растёт. В работе [22] исследована морфология поверхности тонких пленок 3C-SiC, выращенных в условиях LPCVD и APCVD. Трехмерный рост островков дендритной формы происходит при APCVD, островки с огранкой и высокими холмообразными выступами растут в режиме LPCVD. Механизмы сокращения выступов приведены в работах [23, 24]. В работах [25, 26] происходит уменьшение плотности дефектов упаковки и микродвойников в эпислое 3C-SiC толщиной 2,4 мкм при снижении давления в реакторе с 80 до 30 Торр., и в работе [21] наблюдали высокую скорость устранения антифазных границ (АРВ) в режиме LPCVD.

Поэтому LPCVD широко используется в процессе синтеза эпитаксиальных плёнок 3C-SiC, в отличие от режима APCVD. Кроме устранения дефектов режим LPCVD приводит к росту однородной по толщине

плёнки, поскольку осаждение не ограничено диффузией прекурсоров через тонкий пограничный слой. Этот фактор способствует равномерному распределению реагирующих веществ по всей поверхности подложки. Разница в кинетике роста плёнки приводит к различной скорости зародышеобразования SiC на поверхности Si и высокой плотности зародышей SiC при LPCVD.

1.2. Основные подходы к снижению дефектности слоёв β -SiC

Некоторые аспекты гетероэпитаксиального роста 3C-SiC, такие как субструктура пленки, среднее остаточное напряжение и морфология поверхности, тесно связаны с ориентацией Si подложки. Это связано с конфигурациями связей на разных поверхностях из кремния, что приводит к разным скоростям нуклеации и последующего роста буферного слоя. Различная симметрия поверхности кристалла влияет на скорость образования дефектов и их распространение в кристалле 3C-SiC. Средняя шероховатость при микродвойниковании не влияет на кристалл 3C-SiC с ориентацией (111). Границы двойников образуют дефектные области (DPBs) [27-29], будучи одним направлением, проходящим вдоль четырех плоскостей $\{111\}$, параллельно направлению роста. Рост 3C-SiC на Si(110) при изменении направления роста от $\langle 110 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$ происходит при образовании микродвойников второго порядка примерно через полмикрона роста 3C-SiC, что приводит к шероховатой поверхности пленки [30].

Помимо ориентации подложки и ее влияния на морфологию пленки и дефекты, существенным параметром является скорость роста. В работе [31] структура совершенствуется при уменьшении скорости роста. Процесс роста состоит из двух стадий после первоначального зарождения SiC на Si при соотношении C/Si=60. Стадия I происходит при низкой скорости (2,1 мкм/ч) с соотношением Si/H₂ около 0,007% для выращивания пленки 3C-SiC толщиной 10 мкм с последующей стадией II со скоростью роста 6,2 мкм/ч (Si/H₂ = 0,03%). Но подход эффективен для синтеза толстых пленок

(до 150 мкм) и увеличение скорости роста не выявило преимуществ в плане уменьшения плотности дефектов и протрузий в толстых пленках 3C-SiC.

В работе [32] показано, что на производительность устройств SiC в значительной степени влияет наличие так называемых дефектов ростового происхождения. Для своевременной идентификации и локализации дефектов важно совершенствовать не только методы роста, но и методы контроля после синтеза.

Дефекты в пластине SiC классифицируют на две основные категории:

- кристаллографические дефекты внутри пластины;
- поверхностные дефекты на поверхности пластины (вблизи нее).

Кристаллографические дефекты включают дислокации базисной плоскости (ДБП), дефекты упаковки (ДУ), микротрубки и границы зерен и т. д.

Кристаллографические дефекты и загрязнения в процессе синтеза [33] могут проникать в эпитаксиальный слой и поверхность пластины, образуя различные поверхностные дефекты, политипные включения, царапины и т. д., или трансформироваться в другие дефекты [34]. Это пагубно влияет на устройства SiC.

1.2.1 Типы кристаллических дефектов, возникающих в процессе синтеза и последующей обработки

Краевые и винтовые дислокации

Дислокации в SiC это основной источник выхода из строя электронных устройств [35]. Пронизывающие винтовые дислокации (TSD) и пронизывающие краевые дислокации (TED) проходят вдоль оси роста $[0001]$ с различными векторами Бюргерса $\langle 0001 \rangle$ и $1/3\langle 11-20 \rangle$ соответственно. TSD и TED могут выходить из подложки до поверхности пластины и проявляться поверхностными «ямками», как показано на рисунке 1.3 [36, 37].

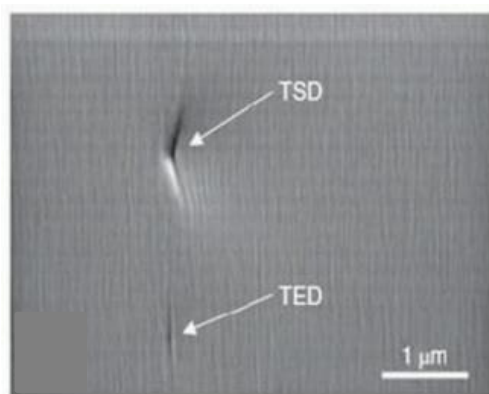


Рисунок 1.3 – Поверхностные «ямки» дислокаций

Плотность TED составляет около $8000\text{--}10000\text{ см}^{-2}$, что в 10 раз больше, чем у TSD. TSD выходит из подложки до эпитаксиального слоя, может трансформироваться в другие дефекты на базисной плоскости и распространяться вдоль оси роста во время эпитаксии SiC. В работе [38] TSD преобразуются в дефекты упаковки (ДУ) на базисных плоскостях во время эпитаксиального роста SiC. TED трансформируется из дислокаций базисной плоскости, унаследованных от подложки во время эпитаксиального роста.

Дислокации базисной плоскости (ДБП)

Другой тип дислокаций – это дислокации базисной плоскости (ДБП), которые лежат в плоскости $[0001]$ кристалла SiC с вектором Бюргерса $1/3\langle 11\text{--}20 \rangle$. ДБП редко появляются на поверхности пластины SiC [36]. Они концентрируются в объёме с плотностью 1500 см^{-2} , плотность в эпитаксиальном слое составляет 10 см^{-2} . В работе [38] установлено, что плотность ДБП уменьшается с увеличением толщины подложки SiC.

Микротрубки

Микротрубки в SiC – это полые пронизывающие дислокации, распространяющиеся вдоль оси роста $[0001]$ с большой составляющей вектора Бюргерса. Диаметр микротрубок варьируется от долей микрона до десятков микрон. Микротрубки демонстрируют крупные поверхностные «ямки» на поверхности SiC [36]. Спирали, исходящие из микротрубок, имеют вид

винтовых дислокаций, показанных на рисунке 1.4 [39, 40]. Плотность микротрубок составляет $0,1-1\text{ см}^{-2}$ и снижается в коммерческих пластинах.

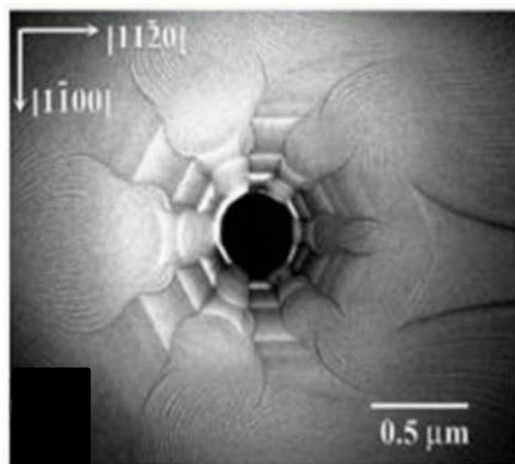


Рисунок 1.4 – Спирали от микротрубок в виде винтовых дислокаций

Дефекты упаковки

Дефекты упаковки (ДУ) – это нарушение последовательности укладки в базисных плоскостях SiC. ДУ могут появляться внутри эпитаксиального слоя, наследуя ДУ из подложки [36, 41, 42], или связаны с трансформацией ДБП и TSD.

В SiC формируются разные типы ДУ: ДУ типа Шокли и ДУ типа Франка и т. д., в связи с беспорядком энергии укладки между кристаллическими плоскостями, который приводит к нерегулярностям в последовательности укладки [43].

Точечные дефекты и другие кристаллографические дефекты

Точечный дефект – это вакансия или междоузлие узла решетки или нескольких узлов решетки, которые не имеют пространственного расширения. Часто возникают при ионной имплантации. Их трудно обнаружить.

Дефекты поверхности

Поверхностные дефекты образуются из протяженных кристаллографических дефектов и загрязнений. Базисные дефекты заканчиваются частичными дислокациями Франка с призматическими

дефектами упаковки [46]. Совокупность этих признаков формирует рельеф поверхности.

Политипные включения

Политипное включение – это пластинчатое включение политипа 3C-SiC, которое простирается до поверхности эпитаксиального слоя SiC в направлении вдоль базисной плоскости (показано на рисунке 1.5 [36]).

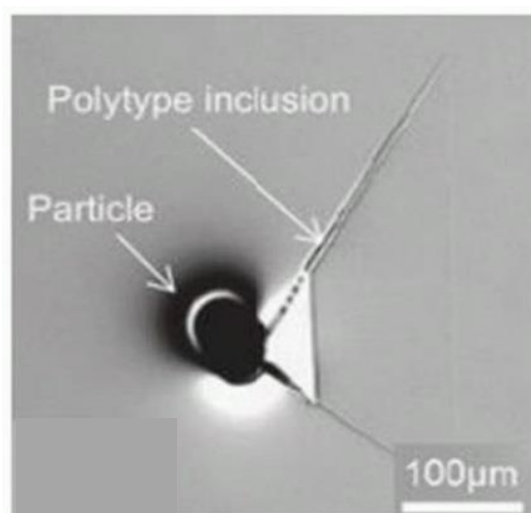


Рисунок 1.5 – Остроугольная треугольная поверхностная форма политипного включения

Дефект сгенерирован падающими частицами на поверхность эпитаксиального слоя SiC во время синтеза. В результате частица внедряется в эпитаксиальный слой и мешает процессу роста, создавая включение политипа 3C-SiC. На рисунке 1.5 включения имеют остроугольную треугольную поверхностную форму с частицей, расположенной в вершине. Происхождение политипных включений связывают с поверхностными царапинами, микротрубками и неправильными параметрами синтеза [48–50].

1.2.2 Воздействие дефектов на функциональные свойства слоёв SiC

К дефектам, которые отрицательно влияют на пластину и ухудшают качество устройств, изготовленных на ней, относятся [51–55]:

- микротрубки ограничивают рабочий ток и увеличивают ток утечки;
- политипные включения снижают блокирующее напряжение;
- царапины на поверхности вызывают проблемы с надежностью.

В работе [56] изучены скрытые царапины, состоящие из сложных дефектов упаковки и дислокационных петель, лежащих под подложкой SiC. Это приводит к образованию ступенчатых группировок и ухудшению диэлектрической прочности оксидной пленки в SiC-MOSFET [56]. В диодах с барьером Шоттки ДБП, TSD и TED увеличивают обратный ток утечки, в то время как микротрубки и ДУ снижают блокирующее напряжение. Политипные включения снижают блокирующее напряжение и увеличивают ток утечки, в то время как царапины вызывают неоднородность высоты барьера [57–63].

В р–п диоде ДБП увеличивают сопротивление и ток утечки, в то время как TSD и TED снижают блокирующее напряжение [64, 65];

– микротрубки ограничивают рабочий ток и увеличивают ток утечки, в то время как ДУ увеличивают прямое напряжение [51, 52, 66];

– TSD приводят к деградации блокирующего напряжения, а TED сокращают время жизни неосновных носителей заряда SiC р–п диода [67].

В биполярных устройствах ДБП снижают надежность оксида затвора, в то время как TSD, TED и ДУ сокращают срок службы носителя [68, 69]. Политипные включения снижают блокирующее напряжение, увеличивают ток утечки и сокращают срок службы носителей [70, 71]. Точечные дефекты (вакансии) в SiC сокращают срок службы носителей заряда устройства [35], что приводит к токам утечки в переходах [72] и в результате этого снижается напряжение пробоя.

1.2.3 Закономерности роста β -SiC на буферном слое

Формирование буферного слоя кубического карбида кремния (3C-SiC) на монокристаллической кремниевой подложке методом карбидизации

является критически важным этапом для последующей гетероэпитаксии высококачественных плёнок SiC, нитридов элементов III группы или алмаза. Качество этого слоя, его кристаллографическая ориентация и морфология напрямую определяют свойства всей гетероструктуры.

В работе [73] предложена одна из первых эмпирических моделей преобразования кремния в тонкий слой 3C-SiC с образованием пустот на границе раздела. Установлено, что парциальное давление ацетилена (C_2H_2) является важным параметром для определения зависимости толщины пленки SiC и морфологии поверхности от времени реакции в диапазоне $950^\circ C - 1100^\circ C$. Исходная реакция приводит к образованию изолированных зародышей SiC на поверхности Si. Когда парциальное давление C_2H_2 низкое, большинство этих зародышей соответствует ориентации подложки, т.е. эпитаксиальны. Зародыши растут в поперечном направлении, а не в вертикальном, при этом Si поступает из соседних непрореагировавших областей поверхности Si. В начале реакции доля поверхности непрореагировавшего Si значительно превышает долю образовавшейся поверхности SiC, и молекулы C_2H_2 адсорбируются в основном на поверхности Si. Латеральный рост эпитаксиальных зародышей SiC приводит к возможному слиянию соседних островков SiC. В ходе этого процесса площадь поверхности SiC увеличивается за счет поверхности Si. Следовательно, в данном случае адсорбция молекул C_2H_2 происходит в большей степени на SiC, чем на Si. Основным источником Si для последующего роста плёнки служат непрореагировавшие области Si в виде пористых дефектных областей, приводящие к точечной коррозии подложки, поскольку диффузия Si через эпитаксиальный слой SiC имеет низкое значение (диапазон коэффициента диффузии Si в SiC $D_{Si}=10^{-16} \div 10^{-10} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ в зависимости от температуры процесса [74]).

Плотности дефектных областей, формирующиеся на границе коалесцирующих островков SiC, зависят от плотности и размера исходных зародышей SiC [1]. В режиме низкого парциального давления C_2H_2 рост пленки

равномерный, а скорость роста SiC постоянна. Скорость, с которой Si может подаваться на границу раздела газ-твердое тело путем диффузии через пористые области, превышает скорость, с которой C подается из газовой фазы. Размер и плотность исходных зародышей (плотность ямок) в подложке будут меняться в зависимости от температуры и парциального давления углеводородов.

В соответствии с теорией зародышеобразования в режиме высокого парциального давления C_2H_2 последовательность этапов роста аналогична описанной выше, за исключением того, что многие исходные зародыши SiC ориентированы случайным образом, их плотность намного выше, а размер меньше [1]. На этапе коалесценции, непрореагировавшие области меньше по размеру. При высоком давлении скорость поступления C за счет разложения и адсорбции молекул C_2H_2 выше скорости поступления Si из-за диффузии. Рост плёнки неравномерный, происходит преимущественно вокруг пористых дефектов. Этот процесс приводит к образованию бугорков.

Граница раздела SiC/Si остается предметом исследования из-за образования пустот в подложке Si. Эти пустоты под границей раздела обычно представляют собой полые перевернутые пирамиды, форма которых зависит от ориентации подложки. Они не позволяют создание биполярных транзисторов с гетеропереходом или солнечных элементов с гетеропереходом, имеющих эмиттерный слой 3C-SiC, поскольку эти устройства требуют гладкой морфологии границы раздела. В работах [75-77] показано, что границы раздела SiC/Si, не содержащие пустот, могут быть сформированы при заданных условиях роста, определяющими факторами остаются парциальное давление углеводорода и температура процесса.

В работе [1] в соответствии с теорией зародышеобразования рост тонкой пленки 3C-SiC путем карбидизации поверхности Si происходит с.о.:

– образование зародышей SiC, плотность и размер которых зависят от парциального давления C_3H_8 и температуры процесса;

– рост зародышей SiC и образование канавок Si, в окружении отдельных островков SiC. Рост островков двумерный (пересыщение C_3H_8) или трехмерный (недосыщение C_3H_8);

– возникновение пустот в Si в результате образования SiC и бокового роста островков SiC (сокращение площади непрореагировавшего Si на поверхности);

– «запечатывание» пустот при образовании сплошной пленки 3C-SiC без пористых или поликристаллических агрегатов.

В работе [78] плотность и размер пустот зависит от температуры и времени процесса формирования буферного слоя 3C-SiC на Si подложках различной ориентации. Статистическое исследование пустот на границе раздела фаз в зависимости от температуры процесса показало, что температура влияет на морфологию поверхности, границу раздела и толщину пленки. На рисунке 1.6 представлены ПЭМ-изображения поперечного сечения двух тонких пленок 3C-SiC, выращенных при температуре 1020°C(а) и 1120°C(б) соответственно. Пустоты, расположенные глубоко в подложке, легко заметны при температуре 1020°C. Поверхность пленки неровная, на границе раздела имеются бороздки, заметны следы SiC в каналах. При 1120°C формируется плоская поверхность раздела с однородной пленкой 3C-SiC на Si подложке.

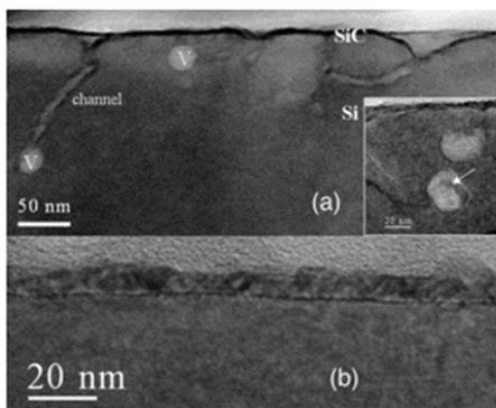


Рисунок 1.6 – ПЭМ изображение поперечных сечений тонких слоев (001) 3C-SiC, карбидизированных при 1020°C (а) и 1120°C (б). На вставке (а) показана двойная дифракция в глубоком канале [78]

Согласно рисунку 1.6 в работе [78] при температуре 1120°C наблюдается гладкая поверхность пленки 3C-SiC и меньшее соотношение площади пустот к общей площади.

Форма пустот связана с ориентацией кремниевой подложки. В алмазной кубической кристаллической структуре Si, плотность упаковки в атомарной решетке и имеющиеся связи в кристаллографической плоскости влияют на удаление и добавление атомов на поверхности. Пустоты на подложке кремния во время роста слоя 3C-SiC рассматривается как процесс травления атомов с подложки с образованием 3C-SiC. Поверхность Si(111) имеет самую высокую плотность упаковки атомов, чем для поверхности Si(001) и Si(110). В направлении $\langle 110 \rangle$ процесс идет быстрее, чем в других направлениях, т.к. скорость травления и осаждения зависят от плотности упаковки. В работе [1] реакция ограничивается диффузией одного из компонентов (атомов Si в буферном слое 3C-SiC), участвующих в росте. Скорость роста тонких пленок 3C-SiC составляет $0,67 \pm 0,09$ нм/мин, $0,19 \pm 0,01$ нм/мин, $1,85 \pm 0,08$ нм/мин для подложек Si(001), (111) и (110) соответственно.

В [1] из анализа ПЭМ тонких пленок 3C-SiC толщиной 8 нм выведена другая эмпирическая модель формирования буферного однородного слоя. Пластины 3C-SiC представляют собой слияние различных островков 3C-SiC, растущих латерально на поверхности Si. Внутренняя часть каждой пластины состоит из чистых дезориентированных кристаллов, что частично снимает напряжение при гетероэпитаксии. На границе пластин при слиянии островков и сохранении непрореагировавшей поверхности Si в течение длительного времени, происходит наклон кристаллитов из-за шероховатой поверхности раздела (следствие высокой диффузии Si в таких зонах). После срастания пластин недостаток Si приводит к остановке роста 3C-SiC и появлению бугорков, углеродных трубок и частиц (избыток углерода). Модель роста буферного слоя 3C-SiC (рисунок 1.7) представлена на рисунке 1.8. Согласно этой модели необходимо оптимизировать давление C-прекурсора и сократить диффузию Si из подложки, чтобы получать однородные буферные слои

3C-SiC без пустот. Ввод небольшого количества газообразных прекурсоров Si на «стадии карбидизации» снижает диффузию из подложки, устраняет пустоты на границе раздела фаз и позволяет получить гладкую поверхность [79].

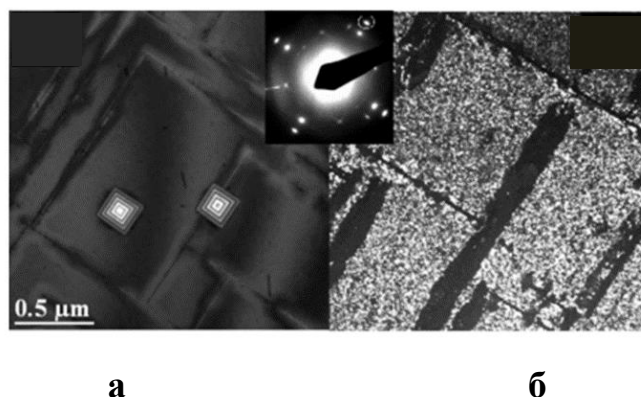


Рисунок 1.7 – Светлопольное изображение буферного слоя 3C-SiC с пустотами под поверхностью раздела, полученное методом ПЭМ(а), темнопольное изображение пластин с изогнутыми границами, полученное методом ПЭМ (б) [78]

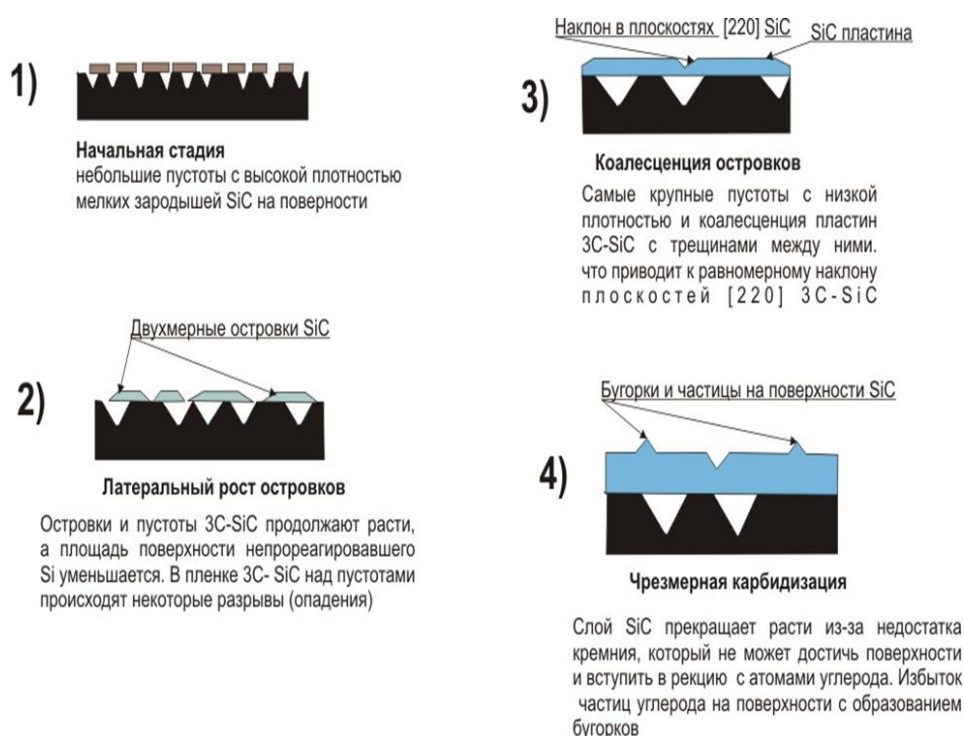
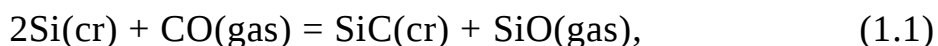


Рисунок 1.8 – Модель образования тонкого слоя 3C-SiC при карбидизации поверхности Si на основе результатов ПЭМ и АСМ [78]

1.2.4 Процесс и механизм согласованного замещения атомов

С 2008 года коллектив под руководством профессора С.А. Кукушкина активно работает над разработкой нового механизма роста эпитаксиальных пленок SiC на Si, основанный на замещении части атомов кремния в кристаллической решетке Si на атомы углерода [80].

«Сборка» новой матрицы карбида кремния на основе старой матрицы кремния путем частичной замены кремниевых атомов, находящихся в кристаллической матрице подложки на атомы углерода, происходит за счет химической реакции:



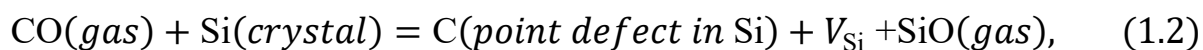
Реакция (1.1) включает в себя две стадии [80-83]:

I стадия – образуется промежуточное состояние карбида кремния в кремнии (аналог активированного комплекса) – «кремниевая вакансия–атом углерода–матрица–кремния» ($\text{C}-V_{\text{Si}}$).

II стадия – метастабильная сверхрешетка вблизи кремниевой поверхности (активированный комплекс) переходит в карбид кремния, а освободившиеся вакансии сливаются в поры, образующиеся под слоем карбида кремния.

Атом углерода и кремниевая вакансия (два центра дилатации) упруго взаимодействуют друг с другом в кристалле кубической симметрии. При перпендикулярном расположении дилатационных диполей к плоскости (111) кремния они притягиваются друг к другу, и происходит релаксация дилатационной упругой энергии, возникшей из-за внедрения атома углерода и образования вакансии [83]. Такая система представляет собой устойчивый комплекс, дилатационный диполь по аналогии с электрическим диполем [80].

Промежуточная фаза («предкарбидного» кремния) образуется на первой стадии реакции (1.2).



где V_{Si} – кремниевая вакансия.

Молекула CO взаимодействует с поверхностью кремниевой подложки и распадается на атомы углерода и кислорода. Происходит химическая реакция между атомом кислорода и атомом Si, в результате которой выделяется газ SiO. Образуется вакансия на месте атома кремния подложки, превратившегося в газ SiO (удаление из системы). «Активный» углерод смещается в междоузельную позицию в решетке Si [83]. Таким образом, на первом этапе химической реакции образуется метастабильное соединение, отличающееся по составу и структуре от Si и SiC, как показано на рисунке 1.9. Оно состоит из слоев кремния и углерода. Разделенный слоем вакансий, C в соединении двухвалентен. Диполи стабилизируют структуру, заменяя оборванные химические связи упругим взаимодействием, как показано на рисунке 1.9. Происходит частичная подмена химической связи механическим взаимодействием. Это позволяет с наименьшими затратами энергии реагентам перейти в конечное состояние продуктов реакции. Такой переход часто является фазовым переходом первого рода, высота барьера которого близка к $k_B T$ (температура Больцмана).

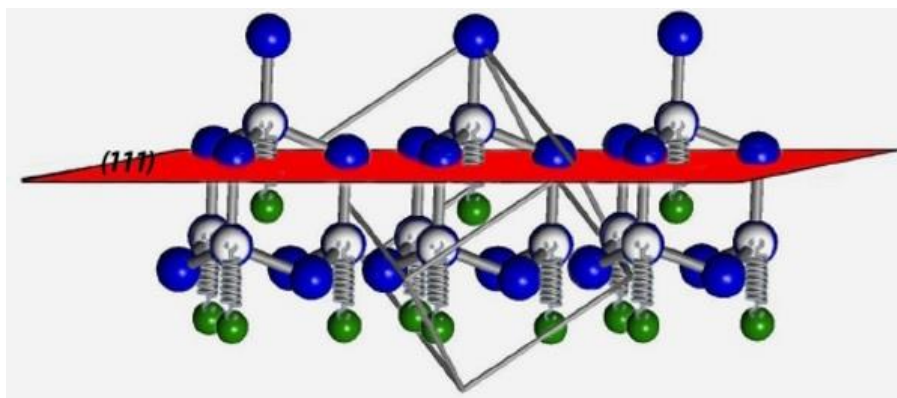


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение активированного комплекса, состоящего из ансамбля упругих диполей в решетке кремния

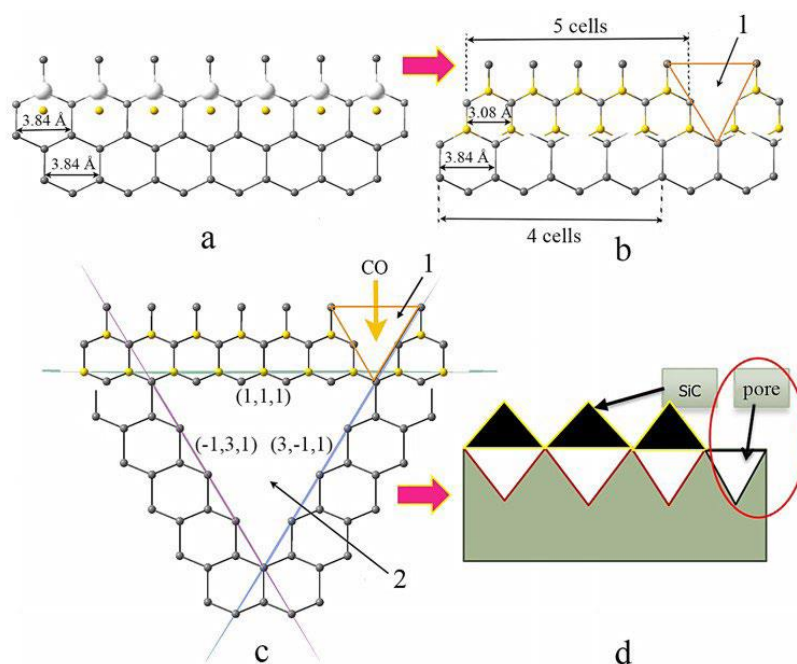
Плоскость (111) перпендикулярна направлению диполей. Пружины указывают на упругое взаимодействие между одноименными дилатационными центрами [81].

В «предкарбидном» кремнии уже все готово для превращения кремния в карбид кремния:



Атомы углерода смещаются по направлению к Si вакансиям, образуя SiC. Фазовый переход первого рода (1.3) протекает с разрывом старых связей между атомами. Образование новых связей происходит одновременно и согласованно, что обеспечивает эпитаксиальность пленки карбида кремния. Такое превращение сопровождается образованием пустот, т.к. объем ячейки Si в два раза больше объема ячейки SiC. Длина всех связей уменьшается с 2,35 нм до 1,88 нм (на 20%).

На рисунке 1.10 изображена последовательность укладки плоскостей (111) решетки кремния в проекции на плоскость (11-2).



(a) – стадия промежуточного комплекса; (b) – стадия фазового перехода типа «смещение» с образованием карбида кремния и усадочной поры; (c) – карбид кремния, ямка травления и усадочная пора, сквозь которую проникает газ CO вглубь кремния; (d) – слой SiC на Si.

1 – усадочная пора; 2 – ямка травления

Рисунок 1.10 – Последовательные стадии превращения промежуточного комплекса (вещества) «углеродный атом – кремниевая вакансия» в карбид кремния [81]

Слой SiC, образованный по механизму замещения, состоит из пленки SiC на треугольных порах (под поверхностью) и усадочных пор (вдоль поверхности подложки), как показано на рисунке 1.10 d. Для роста эпитаксиального слоя карбида кремния, необходимо, чтобы «промежуточное вещество», перераспределилось между пленкой и ямками травления.

Разработанный механизм замещения существенно отличается от классических схем выращивания тонких пленок. Он заключается в замене части атомов Si на C прямо внутри матрицы кремния, а не в нанесении атомов на поверхность подложки. Механизм позволяет осуществить синтез низкодефектных и ненапряженных эпитаксиальных пленок при большом различии между параметрами решетки пленки и подложки.

Преимущества:

- возможность выращивания пленочных структур целиком из одного зародыша без разрушения кристаллической структуры;
- исчезает необходимость бороться с дефектами границ зерен при слиянии зародышей друг с другом;
- качество структуры слоев превосходит качество пленок карбида кремния, выращенных на кремниевых подложках ведущими мировыми компаниями (например, компания Cree, ныне Wolfspeed);
- на границе раздела SiC/Si роста возникает интерфейсный слой с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами.

Необычные свойства вызваны схлопыванием (усадкой) материала, при котором карбид кремния, как новая фаза, отделяется от кремниевой матрицы. Кремний подвергается аномально сильному сжатию. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи деформируются. Сжатие приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его превращению в «магнитный полуметалл». Эпитаксия пленок SiC на Si за счет согласованного замещения половины атомов Si на атомы C

при отсутствии дислокаций несоответствия решеток обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленок SiC.

Недостатки:

- физически ограниченная толщина получаемого покрытия SiC. Невозможно вырастить слой толщиной более 200–250 нм, что связано с протеканием химической реакции (газ CO – кристаллический кремний);
- не до конца раскрыта природа метастабильного состояния (промежуточного) или «предкарбидной фазы»

1.3. Ориентация и субструктура буферного слоя SiC на моно-Si, сформированного при карбидизации поверхности подложки, структура межфазной границы 3C-SiC/Si

1.3.1 Ориентационные соотношения 3C-SiC на подложках Si с различной ориентацией

Процесс карбидизации заключается в насыщении приповерхностного слоя кремния атомами углерода из газовой фазы (чаще всего с использованием пропана, метана или монооксида углерода) при температурах 1000–1250°C. Поскольку решетка 3C-SiC может рассматриваться как две вставленные друг в друга гранецентрированные кубические решетки, существует естественное эпитаксиальное соответствие с подложкой Si.

На подложке Si(111) гетероэпитаксия реализуется по ориентационному соотношению (OC):

$$(111)[\bar{1}\bar{1}0]\text{SiC} \parallel (111)[\bar{1}\bar{1}0]\text{Si}. \quad (1.4)$$

Это наиболее изученная система, поскольку плотность упаковки атомов в плоскости {111} максимальна, что способствует образованию сплошной пленки. Пленка 3C-SiC(111) наследует симметрию третьего порядка подложки, что объясняется хорошим согласованием плотноупакованных плоскостей

и соответственно наименьшей энергией межфазной границы для данного ОС [84–86]. Однако из-за значительной разницы параметров решеток (~20%) и термических коэффициентов расширения (~8%) в слое неизбежно возникают высокие плотности дефектов, в первую очередь, двойников и дефектов упаковки.

Основной эпитаксиальной ориентацией пленки 3C-SiC на (100)Si является следующее ориентационное соотношение:

$$(100) [011] \text{ 3C-SiC} \parallel (100) [011] \text{ Si} \quad (1.5)$$

Ориентация (1.5) является предпочтительной для многих электронных применений. Однако наряду с основной ориентацией (100) практически всегда присутствуют кристаллиты и домены, повернутые на 90° вокруг оси роста [100], что является следствием двойникования [87]. Плотность дефектов упаковки на несколько порядков ниже, чем на подложке (111), но проблема антифазных границ становится актуальной из-за наличия двух эквивалентных позиций для атомов углерода на поверхности кремния с симметрией (2×1) [88].

На подложке Si(110) рост 3C-SiC на Si(110) изучен в меньшей степени. Эпитаксиальное соотношение обычно описывается как

$$(110) [\bar{1}10] \text{ 3C-SiC} \parallel (110) [\bar{1}10] \text{ Si} \quad (1.6)$$

Морфология такого слоя часто является неоднородной, наблюдается тенденция к образованию текстурированной пленки с наличием зерен разной ориентации [89].

Использование подложек Si(100), отклоненных на 2–4° в направлении [011], кардинально меняет картину роста. Ступенчатая поверхность такой подложки обеспечивает:

– подавление образования антифазных границ. Ступенчатая терраса имеет атомарное строение только одного типа, что устраняет возможность возникновения двух эквивалентных доменов и, как следствие, их смыкания с образованием антифазных границ [87, 89];

– упорядочивание процесса зародышеобразования. Атомы углерода преимущественно присоединяются к ступеням, что способствует двумерному послойному росту и уменьшает плотность точечных дефектов и дислокаций.

Таким образом, использование вицинальных подложек Si(100) является стандартной практикой для получения буферных слоев 3C-SiC(100) приемлемого качества.

1.3.2 Дислокационная структура межфазной границы 3C-SiC/Si

Межфазная граница SiC/Si является зоной с высоким уровнем напряжений, вызванных размерным несоответствием решеток. Основным механизмом релаксации являются дислокации несоответствия, которые формируются в плоскости границы раздела. Поскольку различие параметров решеток велико, сетка дислокаций несоответствия имеет высокую плотность. Теоретическое расстояние между дислокациями несоответствия для полной релаксации составляет примерно 4.5 нм для системы 3C-SiC/Si [90]. Столь высокая плотность дислокаций не позволяет рассматривать межфазную границу как частично когерентную. Поэтому отсутствует единое представление о структуре межфазной границы. Исследования методами высокоразрешающей HRTEM показывают, что граница раздела является атомарно резкой и четкой, а также не наблюдается образования дислокационной сетки [91].

Авторы работы [92] указывают на возможность образования нестехиометрического SiC_x или наличия переходного слоя с градиентом концентрации углерода/кремния на протяжении нескольких атомных слоев, в то время как другие авторы [91] подтверждают атомарно-резкий переход.

Большинство дислокаций несоответствия являются полными дислокациями с вектором Бюргерса типа $a/2\langle 110 \rangle$, лежащими в плоскости интерфейса. Эти дислокации имеют смешанный или винтовой характер. Их образование происходит по механизму отжига при охлаждении из-за разницы температурных коэффициентов расширения, а также в процессе

роста за счет генерации от концов существующих нитевидных дислокаций, проходящих через слой [93].

Ростовые дислокации, простирающиеся от границы раздела в растущий слой, являются основным типом протяженных дефектов в буферном слое. Их плотность обычно находится в диапазоне 10^9 – 10^{11} см⁻² [93]. Важнейшей задачей технологии является уменьшение плотности ростовых дислокаций, так как они резко ухудшают электронные свойства гетероструктуры.

1.3.3 Проблема образования пор в кремниевой подложке

Одной из серьезных технологических проблем процесса карбидизации является образование пустот (пор) в приповерхностном слое кремниевой подложки непосредственно под межфазной границей. Данное явление обусловлено процессом восходящей диффузии атомов кремния из подложки для реакции с атомами углерода на поверхности [94].

Механизм образования пор можно описать следующим образом:

Атомы углерода адсорбируются на поверхности Si и образуют химические связи. Для продолжения реакции карбидизации и роста слоя SiC требуется дополнительный кремний. Источником этого кремния становится сама подложка. Атомы Si диффундируют через уже образовавшийся слой SiC к поверхности (внешняя диффузия) или вдоль границы раздела. Вакансии, образующиеся в приповерхностном слое кремния, коалесцируют, формируя протяженные поры, часто имеющие форму вытянутых пузырей или каверн, параллельных интерфейсу. Образование пор приводит к деградации механической прочности гетероструктуры, ухудшению теплопроводности, что критично для мощных приборов, локализации механических напряжений и возможному расслоению пленки. Для подавления образования пор используются методы, ограничивающие скорость подачи углерода на начальной стадии карбидизации, а также предварительное нанесение

тонкого слоя углерода или использование буферных слоев (например, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$), замедляющих диффузию кремния [95, 96].

Несмотря на интенсивное изучение, ряд аспектов формирования буферного слоя 3C-SiC/Si остается недостаточно исследованным:

- атомарная и дислокационная структура границы раздела (требуется исследование с атомарным разрешением с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM));

- динамика образования и аннигиляции дислокаций *insitu*. Недостаточно данных о том, как именно происходит генерация, движение и взаимодействие дислокаций в реальном времени в процессе роста и последующего охлаждения;

- оптимизация многостадийных процессов карбидизации (не полностью выявлен потенциал сложных режимов роста с варьированием температуры, давления и соотношения реагентов на разных стадиях для одновременного подавления пор, антифазных границ и нитевидных дислокаций);

- альтернативные методы нанесения буферных слоев. Перспективным направлением является исследование нестандартных методов, таких как ионно-лучевой синтез, нанесение наногетероструктур или использование графеновых промежуточных слоев, для кардинального решения проблем, присущих классической газофазной карбидизации.

1.4. Фотонная обработка слоёв SiC

На практике широко известны методы обработки поверхности полупроводниковых материалов фотонами. Различают два основных направления обработки:

- обработка поверхности когерентным излучением (лазеры) [97];
- обработка некогерентным светом (газоразрядные лампы, дуговые источники света и т.п.) [98].

1.4.1 Лазерная обработка. Особенности взаимодействия слоёв SiC с лазерным излучением

Анализ литературы [97] показывает, что лазерное излучение в процессе CVD SiC на Si может использоваться для решения разных задач:

- нагрев подложки и активации поверхности
- инициирования газофазных реакций.

Это привело к развитию нескольких родственных, но различных по механизму методов:

Лазерная активация поверхности.

В этом подходе лазер используется для непосредственного нагрева и стимуляции процессов на поверхности растущей плёнки.

Исследования показывают, что дополнительное облучение растущей плёнки SiC эксимерным KrF-лазером (с энергией 23 мДж/см²) позволяет улучшить её микроструктуру.

Эффект от такого облучения эквивалентен повышению температуры подложки на 150-200°C, что способствует росту высокоориентированных плёнок, содержащих смесь политипов 6H и 3C [99].

Лазерная карбидизация кремния.

Это двухстадийный метод, где сначала проводится карбидизация поверхности кремния для формирования тонкого буферного слоя SiC. Авторы [100] показали, что использование лазерного CVD для карбидизации подложки Si(111) позволяет получать эпитаксиальные слои кубического SiC (3C-SiC) со скоростью роста от 0,43 до 1,35 мкм/ч при температурах 1000-1200°C.

Эти значения на один-два порядка выше, чем при использовании традиционных методов CVD.

Механизмы влияния лазерного излучения

Лазерное излучение воздействует на процесс роста плёнки через несколько ключевых физических механизмов:

Локальный фотопиролиз.

Энергия лазера поглощается подложкой или растущей плёнкой, вызывая их быстрый и локальный нагрев. Это стимулирует поверхностную диффузию адсорбированных атомов и химические реакции разложения газов-прекурсоров именно в зоне облучения, что и обеспечивает высокие скорости роста при относительно невысокой глобальной температуре подложки.

Фотохимическое воздействие.

В зависимости от длины волны и интенсивности, лазерное излучение может напрямую разрывать химические связи в молекулах прекурсоров (например, силана), создавая высокореакционноспособные радикалы. Это позволяет проводить процесс при ещё более низких температурах или получать уникальные структуры материала.

Управление микроструктурой.

Локальный нагрев и стимуляция поверхности лазером могут влиять на политипное строение SiC. Исследования показывают [101,102], что с повышением температуры доля гексагонального политипа 6H уменьшается в пользу кубического 3C-SiC. Применение лазера позволяет достичь следующих результатов: активация поверхности лазером приводит к формированию высокоориентированных или даже эпитаксиальных плёнок SiC на кремниевых подложках; пассивация дефектов [102].

Таким образом, ассистирование CVD процесса лазерным излучением управляет синтезом плёнок SiC на кремнии. Оно позволяет существенно интенсифицировать процесс роста, снизить его энергоёмкость и получать материалы с улучшенными или принципиально новыми характеристиками.

1.4.2 Технологические подходы к синтезу карбида кремния некогерентным излучением

Импульсные источники некогерентного светового излучения дают возможность однородной обработки поверхности большой площади. Наибольшие интенсивности излучения дают газоразрядные импульсные лампы. Лампы такого типа широко используются при обработке полупроводниковых материалов.

В отличие от электронных и лазерных пучков импульсные лампы почти автоматически обеспечивают высокую однородность обработки. Преимуществом данного вида обработки является также возможность обработки, как в вакууме, так и на воздухе, либо в атмосфере различных газов.

В работе [103] быстрой вакуумно-термической обработкой кремния синтезированы слои SiC. Методами электронной микроскопии установлено образование эпитаксиальных слоев 3C-SiC в процессе карбидизации при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па и 1100°C в течение 30 с в остаточной атмосфере пропан-аргоновой смеси. Анализ дифракционных картин на рисунке 1.11 позволил установить формирование монокристаллического 3C-SiC с поликристаллическими включениями и двойниками по всем возможным плоскостям $\{111\}$.

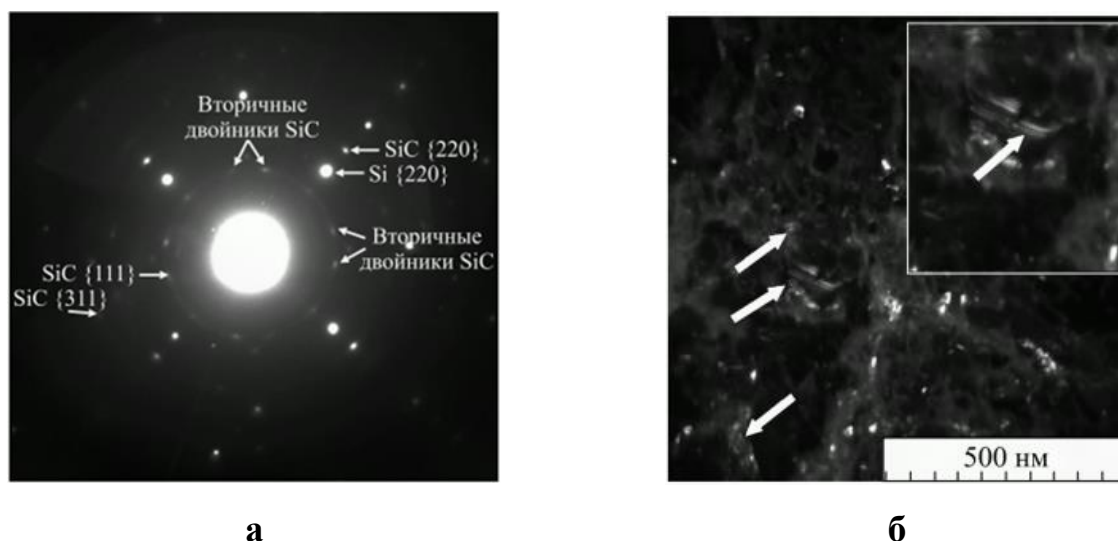


Рисунок 1.11 – ПЭД-микрофотография (а) и ПЭМ-изображение в темном поле (б) эпитаксиального слоя SiC, выращенного на лицевой стороне подложки Si (100) при 1100°C в течение 30 с [103]

Анализ спектров КРС подтвердил образование структуры SiC/Si, а также присутствие дефектов деформации в SiC.

Спектральная линия 180 см^{-1} соответствует линии достаточно редкого гексагонального политапа 8H-SiC со сдвигом 7 см^{-1} . Однако дифракционный анализ не выявил рефлексов, свидетельствующих о наличии 8H-SiC в сформированной структуре.

Возникновение линии 180 см^{-1} в спектре КРС обусловлено наличием двойников деформации в слое SiC.

Образование дефектов деформации, вероятно, вызвано тем, что слой SiC принимает на себя часть деформации рассогласования [104, 105, 106].

Согласно [107] вторичному двойникованию в кристаллизованных слоях может способствовать образование включений второй фазы и примесей. В настоящее время продолжаются исследования, посвященные относительно низкотемпературной ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) карбидизации кремния [108, 109].

Согласно работе [110] при секундных режимах карбидизации происходит формирование нанокристаллического слоя SiC.

Для данных режимов формирования слоя SiC характерно интенсивное образование микродвойников и дефектов упаковки [110].

Проведенные авторами исследования методами ПЭМ и ПЭД показали, что получаемые при карбидизации в течение 30 с слои SiC являются преимущественно монокристаллическими и эпитаксиальными подложке, однако содержат поликристаллические включения и микродвойники.

Структурные различия, возможно, обусловлены скоростью нагрева до температуры карбидизации. Согласно работам [105, 111] при большой скорости нагрева (свыше $20^\circ\text{C}/\text{с}$) в результате карбидизации формируются слои SiC с крупными и разориентированными зернами. В этом случае двойникование SiC связано с напряжением несоответствия на границе раздела SiC/Si.

Благодаря случайной ориентации соседних зерен и большой скорости роста зерен напряжения несоответствия становятся настолько высокими, что их релаксация будет осуществляться при зарождении и последующем росте микродвойников вблизи межзеренной границы.

1.4.3 Закономерности и механизм твердофазной активации синтеза SiC

Интерес к применению ФО широкополосным излучением ксеноновых ламп обусловлен стимулированием процессов в материале как термического характера, за счет ИК излучения, так и атермических эффектов от УФ-излучения.

Несмотря на то, что использование ксеноновых ламп получило гораздо меньшее распространение, например, в отличие от галогеновых, их эффективность доказана при активации твердофазных процессов при синтезе оксидов, нитридов, карбидов, силицидов, при кристаллизации аморфных сплавов, в качестве способа упрочнения поверхности и т.п.

Авторами работы [112] фотонную обработку ($E_{\text{и}} = 260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, $t = 2 \text{ с}$) использовали для активации твердофазной реакции в гетероструктуре Si/тонкая пленка углерода, нанесенная методом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме.

Образовывалась сплошная пленка β -SiC с высокодисперсной эпитаксиальной мозаичной субструктурой и низкой шероховатостью поверхности, как показано на рисунке 1.12.

В работе [113] фотонную обработку поверхности Si(111) проводили в смеси $\text{C}_3\text{H}_8:\text{C}_4\text{H}_{10} = 1:4$ при давлении $\sim 10^{-2} \text{ Па}$.

В результате также формировались мозаичные наноструктуры пленки β -SiC с преимущественной параллельной ориентацией кристаллических решеток карбида и кремния.

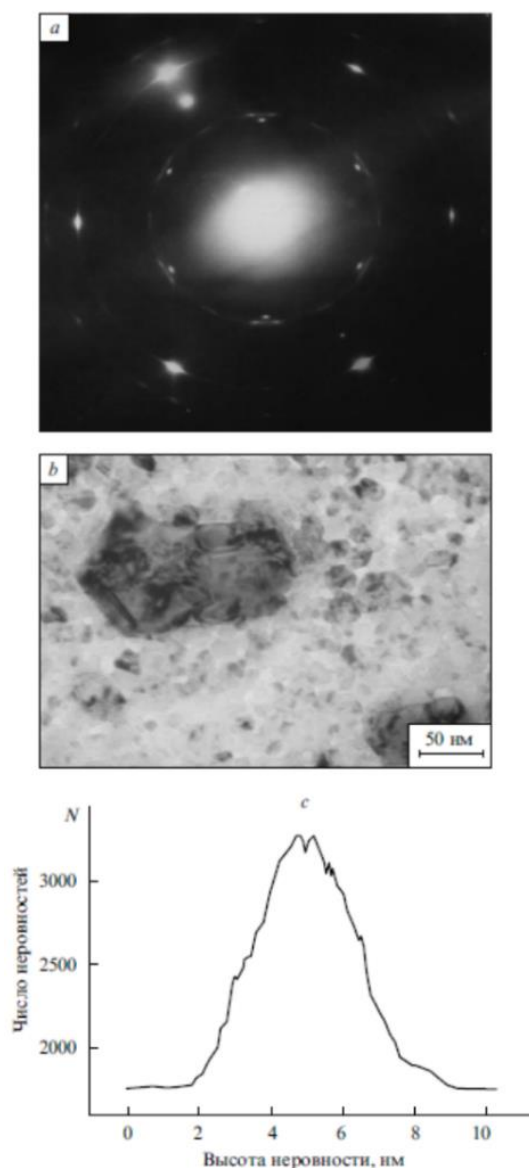


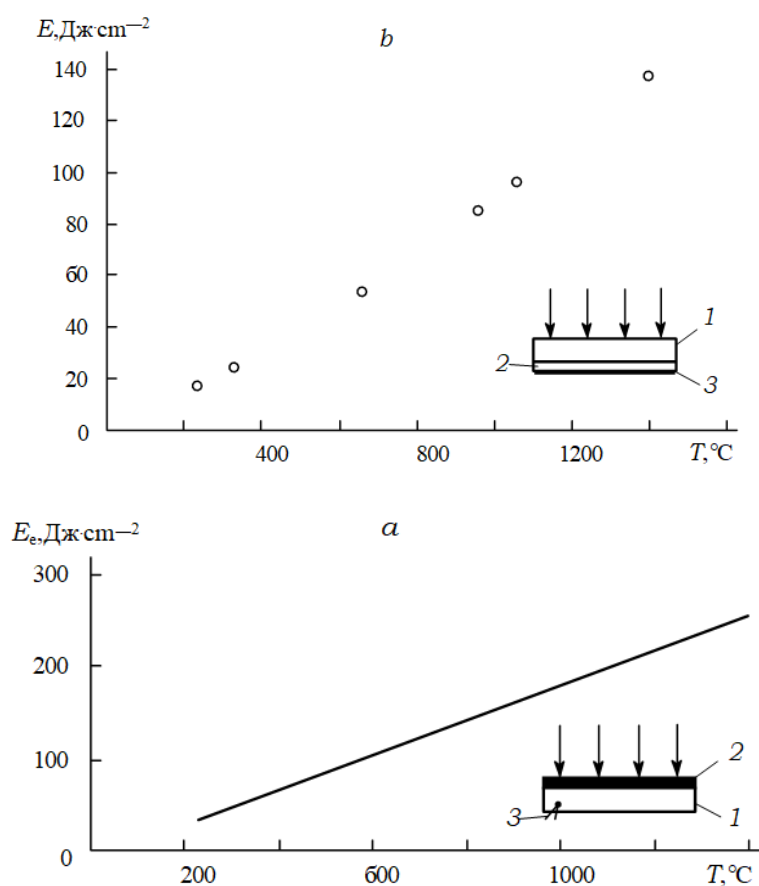
Рисунок 1.12 – Электронограмма (а), ПЭМ-изображение (b) и распределение высоты неровности пленки β -SiC на поверхности Si(111) (с)

В работе [114] были синтезированы пленки карбида кремния на кремниевых подложках. В одном случае фотонную обработку кремниевой подложки проводили в среде углеродсодержащих газов (метан, пропан). Пиролиз углеродсодержащего газа и активация реакции карбидообразования происходили под действием высокоэнергетического излучения ($240 - 260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) ксеноновых ламп. Во втором случае фотонной обработке подвергалась кремниевая пластина с пленкой углерода. Процесс обработки проводили в вакууме с сопоставимыми дозами излучения. В результате ИФО

и в первом, и во втором случае, за время 1,5 – 2 с, на поверхности кремниевых пластин происходило образование карбида кремния.

1.4.4. Оценка поглощенной энергии и модели фотонной активации

Для кремниевых пластин температуру оценивали по плавлению металлических пленок (Sn, Pb, Al, Ag, Au), нанесенных на обратную сторону, а также по началу плавления самого кремния. Результаты оценки приведены на рисунке 1.13.



a – расчетна основе температуры 230 – 1030 $^\circ\text{C}$, достигаемой черным телом для конкретной установки; 1 – медная пластина, 2 – слой черного композитного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, 3 – термопара;

b – расчет поглощенной гетероструктурой энергии, при которой достигается температура плавления пленки металла (Sn, Pb, Al, Ag, Au) и поверхности кремния;

1 – пластина Si, 2 – пленка SiO_2 , 3 – пленка металла

Рисунок 1.13 – Температурные зависимости энергии излучения, поступающей на образец (а) и поглощенной образцом (b)

Область вакуумного ультрафиолета (ВУФ) в спектре ксеноновой лампы, на которую приходится основная доля мощности излучения [115], играет ключевую роль в ускорении активируемых процессов. Например, переход от галогеновых ламп к ксеноновым источникам позволил сократить время обработки на два порядка [115]. ВУФ-компонента излучения в большинстве случаев определяет проявление эффекта фотонной активации. Этот эффект иллюстрируется примером воздействия лазерного излучения с разными длинами волн на чистую поверхность монокристаллов меди: только коротковолновое излучение вызывало образование дефектов в виде наноразмерных скоплений атомов и вакансий [116]. Аналогичные закономерности наблюдаются и при облучении кремния. Сравнительное исследование воздействия различных источников излучения (содержащих в спектре УФ и ВУФ-диапазоны) показало, что с уменьшением длины волны больше всего увеличивалось время жизни неосновных носителей заряда в кремнии.

Фотоны могут индуцировать возбуждение электронов, плазмонные эффекты, локальный нагрев или прямой разрыв химических связей, что приводит к снижению энергетического барьера реакции.

Основные модели и формулы, описывающие этот процесс.

1. Фотоиндуцированная диффузия (модель фотостимулированного переноса массы).

При облучении светом с энергией, достаточной для возбуждения электронов или фононов, увеличивается подвижность атомов в твердом теле [117, 118].

Уравнение диффузии с фото активацией:

Основное уравнение диффузии, также известное как закон Фика, описывает, как концентрация вещества меняется со временем и в пространстве. Чтобы учесть фотоактивацию, к стандартному уравнению диффузии добавляется дополнительный член, который отражает скорость

генерации или потребления частиц под действием света. Этот член может быть представлен как функция интенсивности света и концентрации вещества.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ph} \nabla^2 C + \alpha I_0 e^{-\beta x} \quad (1.7)$$

где C – концентрация диффундирующих частиц; D_{ph} – коэффициент фотоиндуцированной диффузии; α – коэффициент поглощения света; I_0 – интенсивность падающего излучения; β – коэффициент затухания света в материале

Зависимость коэффициента диффузии от интенсивности света:

$$D_{ph} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a - \gamma I_0}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации диффузии; γ – фоточувствительный параметр; k_B – постоянная Больцмана; T – температура

2. Фототермическая модель (локальный нагрев)

Фотоны поглощаются и преобразуются в тепло, реакция ускоряется за счет локального повышения температуры [119, 120].

Уравнение теплопроводности с фотонагревом:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \mu I(x, t) \quad (1.9)$$

где ρ – плотность материала; c_p – теплоёмкость; k – теплопроводность; μ – коэффициент поглощения излучения; $I(x, t)$ – пространственно-временное распределение интенсивности света.

Скорость реакции Аррениуса с учетом фототермического эффекта:

$$k_{ph} = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B (T_0 + \Delta T_{ph})}\right) \quad (1.10)$$

где ΔT_{ph} – локальное повышение температуры из-за поглощения света.

3. Фотовозбуждение электронов и плазмонный катализ

В металлах и полупроводниках фотоны могут генерировать электрон-дырочные пары или возбуждать плазмоны, что ускоряет перенос заряда в реакции [121].

Применение ФО ускоряет технологический процесс, что способствует образованию наноструктур и формированию менее рельефной морфологии свободной поверхности. «Атермический эффект» ФО, т.е. эффект собственно фотонной активации твердофазных процессов, проявляется в снижении температурных порогов образования соответствующих фаз по сравнению с термической обработкой.

В соответствии со сложившимися представлениями о механизме экспериментально наблюдаемого эффекта ФО в сравнении с традиционной термообработкой, можно сделать следующие выводы:

- в контролируемых диффузией процессах эффект ФО связан с фотонным возбуждением электронной подсистемы и с увеличением вероятности разрыва межатомных связей и повышением концентрации вакансий;

- в связи с тем, что нарастание температуры, практически пропорционально времени, возможно получить температурно-зависимые процессы и превращения, инициируемые светом и протекающие в относительно коротком интервале времени действия излучения, а также после его прекращения;

- скорость ввода дозированной энергии способствует выявлению стадий образования промежуточных, в том числе метастабильных фаз.

1.5. Выводы по главе 1 и постановка задачи

Обзор н/т литературы показал, что технологические аспекты синтеза эпитаксиальных плёнок SiC на поверхности монокристаллического кремния, исследованы сегодня достаточно широко. Найдены прекурсоры и параметры,

способные снизить температуру синтеза, определены факторы, уменьшающие дефектность плёнок карбида. Отработаны методы и режимы подготовки поверхности кремниевой подложки. Положения, представленные в обзорах Северино, Ла Виа, Кукушкина С.А., указывают на то, что для формирования низкодефектных плёнок карбида кремния рабочей толщины необходимым условием выступает предварительное создание буферного тонкого слоя SiC путем пиролиза углеродсодержащих прекурсоров на Si-подложке и последующей твердофазной реакции между атомами кремния и углерода. На этом этапе синтеза основным диффундирующим компонентом является кремний вследствие его более высокой подвижности. Ориентация, субструктура и шероховатость этого слоя определяют качество последующих гомоэпитаксиальных слоев SiC. Несмотря на важность буферного слоя, его структурных параметров и ориентации, в настоящий момент очевиден недостаток данных о закономерностях сопряжения на межфазной границе пленка-подложка и субструктуре буферного слоя β -SiC. Высокую эффективность в твердофазном синтезе разнообразных тонкопленочных гетероструктур показал метод фотонной активации твердофазных процессов мощным излучением ксеноновых ламп. Внедрению метода фотонной обработки способствовали следующие его особенности: широкий спектр излучения; возможность обработки материалов в вакууме, на воздухе, в инертных и активных газовых средах; возможность эффективной обработки поверхностей достаточно большой площади; возможность дозирования времени обработки; пространственная локализация излучения; относительно большая скорость нагрева, и обусловленные этим особенности кинетики ускоряемых процессов, что позволяет снизить действие сопутствующих процессов, для которых характерна меньшая зависимость от температуры.

Что касается эффективности метода фотонной обработки в синтезе эпитаксиальных плёнок β -SiC на подложке Si, то такие исследования не проводились, показана лишь возможность его применения.

В силу перечисленного, вполне закономерно проведение исследований в следующих направлениях:

- установить зависимость параметров структуры, субструктуры и ориентации плёнок карбида кремния от режимов активации твердофазного синтеза при термической и фотонной обработке;
- определить условия и критерии формирования эпитаксиальных плёнок β -SiC в зависимости от состояния поверхности кремния;
- выявить эффективность и роль фотонной активации в процессе синтеза β -SiC на кремниевой подложке.

Глава 2. Материалы, способы получения пленочных гетероструктур, методы исследования и методики подготовки образцов для проведения исследований

2.1. Материалы и методы синтеза гетероструктур β -SiC/моно-Si

В качестве объектов исследования выбраны тонкие пленки β -SiC на кремниевой подложке, полученные карбидизацией поверхности подложки в углеродсодержащей среде при быстрой термической обработке (БТО) и импульсной фотонной обработке (ИФО).

При выборе исходили из:

– потенциальной возможности использования в микроэлектронике эпитаксиальных гетероструктур β -SiC/моно-Si в качестве альтернативы дорогостоящим монокристаллическим подложкам карбида кремния;

– необходимости исследования ориентированной кристаллизации плёнок карбида кремния при неравновесных условиях фотонного синтеза.

Синтез плёнок β -SiC проводили следующими методами:

1. Методом вакуумной конденсации в процессе электродугового испарения и конденсации углерода на поверхность (111) раскола кристалла в вакуумной установке ВУП-5 с давлением остаточной атмосферы в камере $7 \cdot 10^{-3}$ Па. Время конденсации – 2 с, скорость конденсации – около 5 нм/с. Калибровку скорости конденсации осуществляли, используя кварцевый измеритель толщины (КИТ-1) и методом интерференционного контроля толщины толстых пленок (0,3 – 0,5 мкм) на интерферометре МИИ-4.

Для выявления эффекта ювенильной поверхности в синтезе SiC конденсацию углерода проводили в одном вакуумном цикле на поверхность свежего раскола столбика кремния в вакууме (ювенильная поверхность) и на поверхность раскола (неювенильная поверхность), произведенного на воздухе, при температурах $T = 1023, 1073$ и 1173 К (рисунок 2.1).

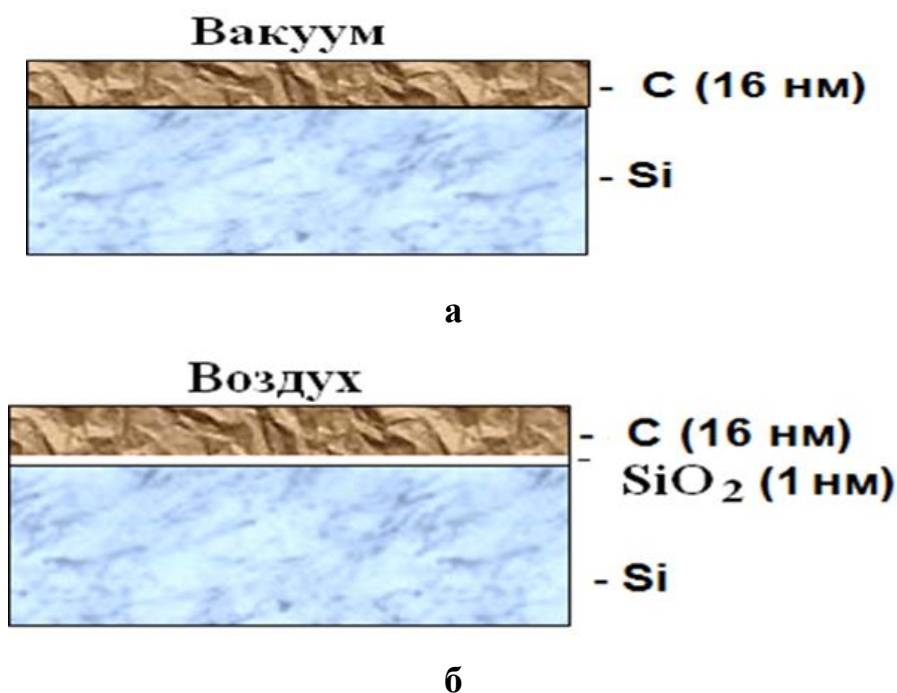


Рисунок 2.1 – Схема исходных гетероструктур C/(111)Si для выявления эффекта ювенильной поверхности в синтезе гетероструктур β -SiC/(111)Si

2. Методом ФО пластин кремния марки КДБ-10 ориентацией (111) толщиной 450 мкм в атмосфере метана. Перед помещением пластин Si в вакуумную камеру их поверхность освежали в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$, обрабатывали в перекисно-аммиачной смеси $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH} = 6:1$ и промывали в деионизованной воде. После установки пластин в вакуумную камеру откачивали турбомолекулярным насосом ТМГН 50/63 до давления остаточной атмосферы $6.6 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем в камеру подавали метан чистотой не менее 99,9%, поддерживая рабочее давление $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па. ФО пластин проводили на установке УОЛП-1М излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250 (спектральный диапазон $\lambda = 0.2 - 1.2$ мкм), работающих в импульсном режиме (10^{-2} с) бегущей волны пакетами импульсов.

Длительность пакетов световых импульсов составляла 3 с, ток в лампах устанавливался $I = 128, 130$ А, что соответствовало ряду плотности энергии поступающей на образец $269, 273$ Дж·см⁻².

Для выявления эффекта фотонной активации синтеза SiC на Si проводили сравнительные исследования фазового состава, субструктуры и морфологии пленок, сформированных при ФО и БТО в эквивалентных термических условиях. Эквивалентность обеспечивалась из расчета, что в обоих случаях на пластины одного размера за один и тот же период времени поступало одинаковое количество энергии.

Облучение проводили с одной стороны, при этом исходили из того, что на облучаемой стороне синтез происходит при участии фотонной активации процессов, на необлучаемой стороне только за счет термической активации.

Температуры синтеза на облучаемой стороне пластины для всех значений E_u рассчитывали методом интерполяции по двум известным точкам: температуры плавления эвтектики в системе Si–C ($T_{nl} = 1677$ K) при $E_{nl} = 284$ Дж·см⁻² и пороговой температуры синтеза ($T = 1125$ K) при $E_u = 240$ Дж·см⁻². В этом температурном интервале для кремниевых пластин толщиной менее 0,5 мм при ИФО секундного диапазона (режим теплового баланса) функция $T(E)$ интерполируется зависимостью:

$$T = T_{nl}(1 - \beta(1 - E/E_{nl}))^{1/4}, \quad (2.1)$$

где T_{nl} – температура плавления эвтектики Si-C, E – плотность энергии излучения в пакете импульсов, E_{nl} – плотность энергии излучения при достижении температуры плавления, коэффициент пропорциональности $\beta = 4.31$ (определяется из условия $T = 1125$ K при $E_u = 240$ Дж·см⁻¹).

Представленная зависимость получена из анализа условий теплового баланса для пластины кремния толщиной 0,45 мм при ФО:

$$E = c\rho d(T - T_0) + 2\sigma(T^4 - T_0^4)\tau, \quad (2.2)$$

где E – плотность энергии, поступающей на образец, c – удельная теплоемкость при $T \approx 1000^\circ\text{K}$, ρ – плотность кремния, d – толщина пластины,

σ – постоянная Стефана-Больцмана, T – температура нагретой пластины Si, T_0 – температура ненагретой пластины Si, τ – длительность пакетов импульсов.

Для пластины Si толщиной 0,45 мм в температурном интервале 1000 – 1700 К линейный член полинома можно опустить в силу его малого значения: $c\rho Td(\approx 10^{-1})$ по сравнению с $2\sigma T^4\tau (\approx 3)$. Из решения упрощенного уравнения теплового баланса можно получить выражение (2.1).

Температуры на не облучаемой стороне в этом же диапазоне E_n принимали на 5 К ниже. Температурный порог синтеза и соответствующий энергетический режим ФО определялись по температуре плавления пленки сплава (87,5%– Ag, 12,5%– Cu с $T = 1125$ К) нанесенной на необлучаемой стороне пластины кремния.

Эффективную энергию активации для зеренной и субзеренной структуры пленки SiC оценивали по аррениусовской зависимости $\ln R(1/\Theta)$ (R - средний размер зерна) и $\ln D(1/T)$ (D - средний размер субзерна).

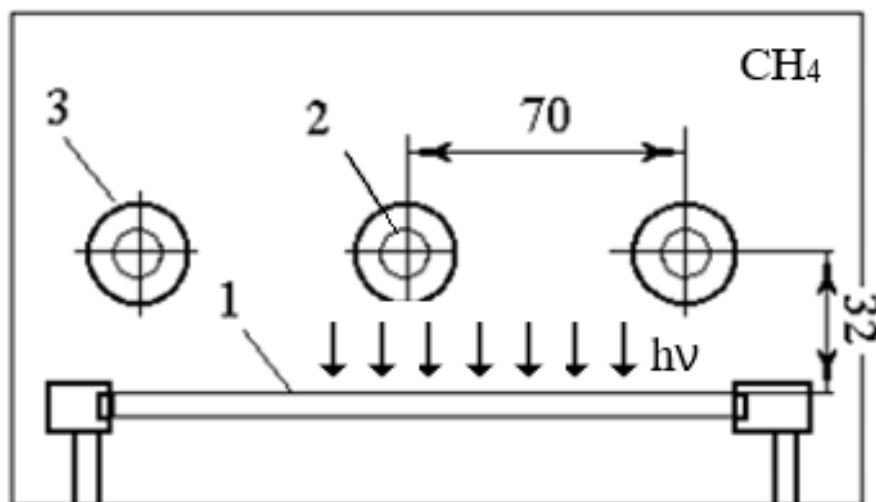
2.1.1 Установка для метода фотонной обработки

В настоящей работе для синтеза тонких пленок β -SiC на Si методом импульсной фотонной обработки использовали установку УОЛП-1М. В установке УОЛП-1М нагрев кремниевых пластин осуществляется излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Установка состоит из трех блоков питания ламп, блока управления, кварцевого облучателя и модернизированной камеры для отжига Si подложек в вакууме, блока контакторов.

В установке предусмотрено пять режимов работы каждой из ламп ИНП 16/250 за счет включения тиристорных коммутаторов блоков питания на время 3; 4; 5; 5,5; 6 мс в каждом из полупериодов питающего напряжения в течение всего времени термообработки. В зависимости от выбранного режима термообработки время может меняться от 0,01 до 10 сек.

Реактор для обработки в вакууме был изготовлен из нержавеющей стали. Ксеноновые лампы, размещенные внутри реактора, вставлены в кварцевые трубки,

наружная поверхность которых покрыта диффузионным отражающим покрытием. На рисунке 2.2 показано сечение ректора и расположение в нем ламп ИНП 16/250. Расстояние между лампами составляло 70 мм, а расстояние от лампы до пластины – 32 мм.



1 – кремниевая пластина, 2 – лампы ИНП 16/250, 3 – кварцевая трубка

Рисунок 2.2 – Сечение кварцевого реактора из нержавеющей стали для обработки в вакууме установки УОЛП-1М

2.1.2 Методика получения многослойных периодических гетероструктур Si/C

Многослойная периодическая гетероструктура Si/C (30 периодов) общей толщиной около 1,2 мкм конденсировались на подложке Si методом ионно-лучевого распыления в установке, спроектированной на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М. В качестве подложки использовали пластины монокристаллического кремния марки КДБ-10 (кремний полупроводниковой квалификации, легированный бором) толщиной 0,45 мм с ориентацией поверхности (100). Толщина одного слоя углерода составляла 13 нм, слоя кремния – 27 нм, период – 40 нм. Перед конденсацией поверхность полированной пластины кремния для лучшей адгезии подвергалась ионной очистке в течение 30 мин.

при давлении $P_{Ar} = 9 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющим напряжением $U = 2$ кВ и током плазмы $I_{пл} = 50$ мА. Последовательное нанесение слоев Si и C осуществлялось путем распыления соответствующих мишеней, расположенных в камере напротив подложки. Процесс проводился с помощью двух независимых ионных источников при давлении аргона $5 \cdot 10^{-2}$ Па. При распылении кремния напряжение составляло 2,2 кВ, а ток плазмы – 62 мА. Для углеродной мишени ток плазмы был установлен на уровне 60 мА. Подложки крепились на подложкодержателе параллельно плоскости мишени. Для оценки толщины слоя осуществляется конденсация отдельных пленок из разных мишеней на вращающиеся с заданной угловой скоростью подложки. Угловая скорость карусели в зоне распыления кремния составляла $\omega_{Si} = 4,2 \cdot 10^{-3}$ рад/с, в зоне распыления углерода $\omega_C = 1,1 \cdot 10^{-2}$ рад/с. После продолжительного процесса нанесения пленки проводили оценку толщины полученных пленок с помощью интерферометра МИИ-4. Перед началом формирования многослойной структуры выставляются подобранные ранее параметры ионных источников и скорости карусели.

Синтез пленок карбида кремния на подложке осуществляется методом импульсной фотонной обработки (ИФО).

ФО осуществляли пакетами импульсов длительностью 10^{-2} с в течение 1,5 – 3 с. При этом плотность энергии излучения, поступающего на образец ($E_{и}$), необходимая для синтеза, подбирается в зависимости от материала подложки и ее толщины до достижения температур 1273 – 1670 К.

2.2. Методы исследования

Фазовый состав, субструктуру и ориентацию пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронных микроскопах ЭМВ-100БР, CarlZeissLibra 120, TITAN 80-300 (FEI) и дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) на электронографе ЭГ-100М. с использованием различных методик:

– микродифракции избранного участка;

- темнопольного анализа;
- электронномикроскопического муара;
- нанесения углеродных реплик.

Морфологию и шероховатость поверхности исследовали методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером НА_NC Etalon и методом СЭМ на электронном микроскопе TescanMIRA-3.

ИК-спектры получены на Фурье–спектрометре Vertex-70.

Элементный состав карбидизированной поверхности кремния определяли методом Оже-электронной спектроскопии (ЭОС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность определения кинетической энергии Оже-электронов до 1 эВ. Анализатор – типа цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой. Энергия первичных электронов – 3 кэВ, угол падения – 45° . Распределение элементов по толщине контролировали методом ОЭС с послойным ионным распылением на приборе ЭСО-3 с анализатором DESA-100.

2.2.1 Методика подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований

Для исследования в электронном микроскопе на просвет образцы готовились по трем методикам: методом химической полировки, химического отделения пленки от подложки и ионно-плазменного травления.

Метод химической полировки заключается в следующем. Из кремниевых пластин, с сформированными на них слоями, алмазной иглой нарезают образцы в форме круга $\varnothing 3$ мм (по размеру объектодержателя микроскопа). Затем образцы помещали на тонкие фторопластовые шайбы размером 1×1 см², исследуемой поверхностью вниз. Края образцов покрывали изолирующей смесью (50 % воска + 50 % парафина) с целью защиты исследуемой поверхности и краев образца от подтравливания. Подготовленные таким образом образцы помещали во фторопластовую ванночку с раствором $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:4$ или $1:5$ и утоняли

при активном перемешивании раствора фторопластовой лопастью, приводимой в движение микроэлектродвигателем. Перемешивание необходимо для ускорения химической реакции и удаления продуктов реакции с поверхности образца.

Предварительное утонение проводили в зависимости от исходной толщины образца в течение 40-60 мин, после чего скорость реакции замедляли снижением интенсивности перемешивания. При толщине образцов 1 мкм кремний просвечивается (темно-красный цвет), что позволяло контролировать толщину образца, используя помещенную под фторопластовую ванночку электрическую лампочку.

Промытые и высушенные образцы отмывали от изолирующей смеси в кипящем толуоле. Отмывку проводили в 2-3 стадии, каждый разменяя толуол. Затем образцы промывались в дистиллированной воде и помещались на предметную сетку объектодержателя электронного микроскопа.

Ионно-плазменное утонение образцов проводили ионами аргона на установке ионного травления IONTECH-700 и установке, созданной в Воронежском государственном техническом университете. Процесс травления в первом случае проводился в вакууме $6 \cdot 10^{-3}$ Па при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе ионного пучка 68 мкА, а во втором – в вакууме $3 \cdot 10^{-2}$ Па при ускоряющем напряжении 4 кВ и токе ионного пучка 55 мкА. Для более равномерного травливания компонентов исследуемых образцов столик, на котором находился образец, вращался со скоростью 0,2 об·мин⁻¹. С целью ускорения процесса утонения образцов методом ионно-лучевого распыления проводилось предварительное удаление кремниевой подложки до толщины около 2 мкм путем химической полировки.

Химическое отделение пленки SiC от кремниевой подложки осуществлялось подтравливанием подложки Si в растворе HF : HNO₃ = 1 : 10.

Гетероструктуру β -SiC/(111) Si исследовали методами ВППЭМ (Titan 80-300, методика «cross-section») и РЭМ (FEI HELIOS Nanolab) с использованием фокусированного ионного пучка (FIB) Ga⁺. Поперечные срезы гетероструктур

получали по алгоритму: на выбранный участок посредством газо-инжекционной системы (GIS) наносили защитный слой ($\sim 1.5 \times 3 \times 16 \text{ мкм}^3$) из углерода и платины; с обеих сторон от защитного слоя при помощи FIB на площади $\sim 8 \times 16 \text{ мкм}^2$ распыляли материал образца на глубину $\sim 4 \text{ мкм}$; созданную ламель с помощью FIB подрезали по периметру, чтобы отделить поперечный срез от объема образца и, подведя микроманипулятор, извлекали ламель; с помощью GIS прикрепляли ламель к медной сетке (микроскопический держатель); ламель утоняли, распыляя её в скользящем FIB при постепенном снижении интенсивности. Методами ВРПЭМ анализировали морфологию, фазовый состав, кристаллическую структуру, получали прямое разрешение плоскостей кристаллической решетки. Аппаратными средствами проводили Фурье преобразование (FFT) полученного изображения, что позволяло строить сечения обратной решетки и определять межплоскостные расстояния. ПЭМ изображения формировали регистрацией упруго рассеянных электронов в светлом поле (BF-TEM) (дифракционный и фазовый контраст).

Расчет электронограмм проводили по стандартной методике [122], используя международные таблицы [123].

Глава 3. Фазовый состав, субструктура и ориентация плёнок на кремнии, образующихся при карбидизации кремния в углеродсодержащей среде

В данной главе приведены результаты сравнительных исследований морфологии, субструктуры и ориентации слоев β -SiC синтезированных на подложке (111)Si при ТО и ФО с целью установления закономерностей ориентированного роста плёнок карбида кремния на кремнии при фотонной обработке некогерентным излучением ксеноновых ламп в углеродсодержащей среде и при вакуумной конденсации углерода на кремнии. Кроме того, представлены результаты синтеза пленок карбида кремния в многослойной гетероструктуре Si/C на (001)Si.

3.1. Влияние ювенильной поверхности на синтез SiC и определение температурного порога его образования

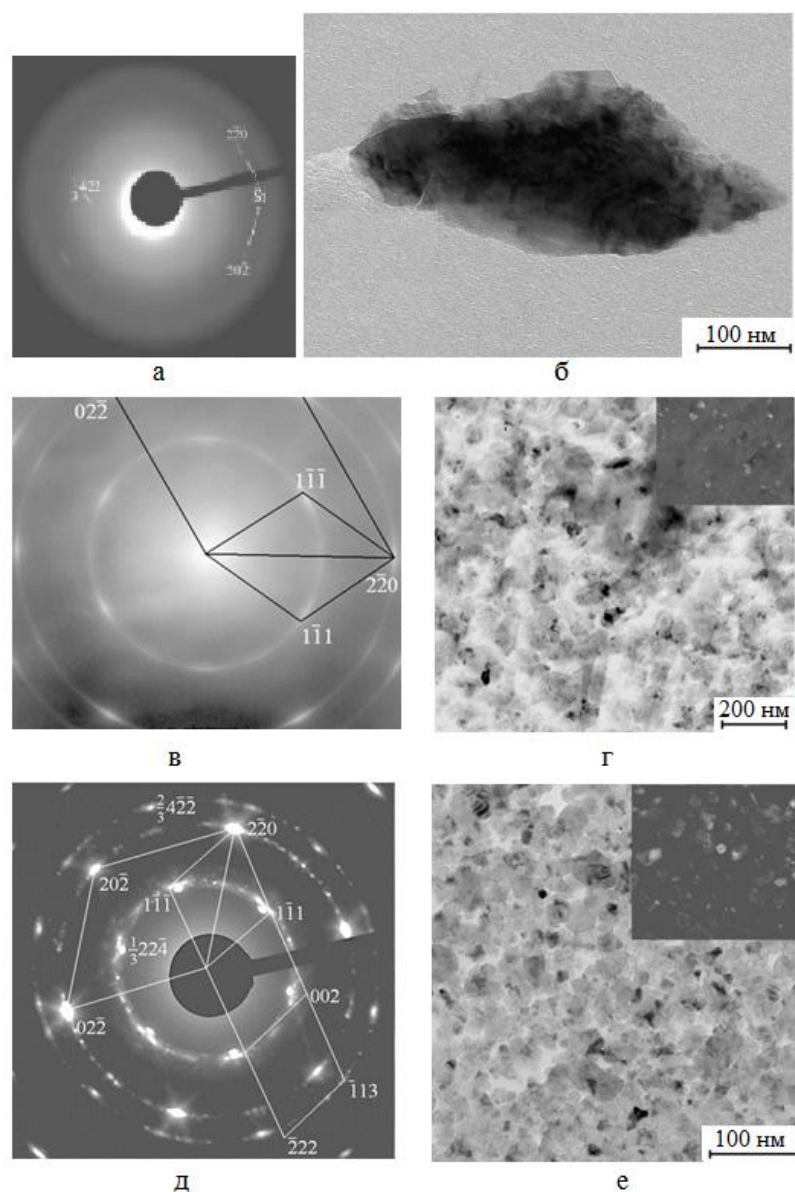
3.1.1 Синтез плёнок SiC конденсацией углерода на поверхность вакуумного скола Si

Для выявления влияния чистоты поверхности Si на процесс синтеза плёнок карбида кремния проведены исследования структуры и ориентации слоёв, образующихся в результате вакуумной конденсации углерода на поверхность сколов Si в вакууме (ювенильная поверхность) и на воздухе.

На рисунке 3.1 приведены ПЭМ-изображения и картины микро- и общей дифракции, характеризующие структуру и субструктуру пленок, полученных на поверхности вакуумного скола (111) Si (ювенильная поверхность) при различных температурах подложки.

Как видно из микродифракции (рисунок 3.1 а) от участка Si подложки отделенного вместе с пленкой углерода видно диффузионное гало, свидетельствующее об аморфной структуре формирующейся углеродной пленки.

При этом никаких других кристаллических фаз обнаружено не было. В тоже время неоднородный контраст на участке с подложкой кремния и присутствие рефлексов $\frac{1}{3} 422$ свидетельствует о начале взаимодействия на межфазной границе пленка–подложка. Появление рефлексов $\frac{1}{3} 422$ говорит о том, что на межфазной границе аморфная пленка углерода–кремний происходит нарушение ABC–упаковки кристаллической решетки кремния.



а, б – $T_n = 1075 \text{ K}$, в, г – $T_n = 1125 \text{ K}$,

д, е – $T_n = 1175 \text{ K}$

Рисунок 3.1 – ПЭМ-изображения (б, г, е) и картины микро – (а) и общей дифракции (в, д), характеризующие структуру и субструктуру пленок, полученных на ювенильная поверхности при различных температурах подложки

При $T_n = 1125$ К образуется карбидная фаза кремния β -SiC с параметрами кристаллической решетки $a = 0.436 \pm 0.005$ нм (рисунок 3.1 б, в, слабые кольца и рефлексы, соответственно). Кольца свидетельствуют о произвольной ориентации зерен друг относительно друга, а слабые пучности фазы β -SiC показывают, что часть ее зерен имеют преимущественную ориентацию. Анализ показал, что наряду с основным ориентационным соотношением

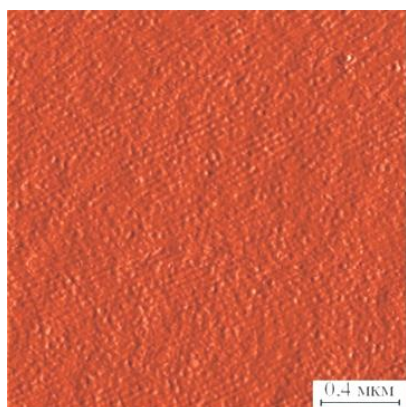
$$(111), [1\bar{1}0] \text{ SiC} \parallel (111), [1\bar{1}0] \text{ Si.} \quad (3.1)$$

присутствуют дополнительные двухосные текстуры $\langle 115 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Установлено, что азимутальное размытие текстур составляет около 10° .

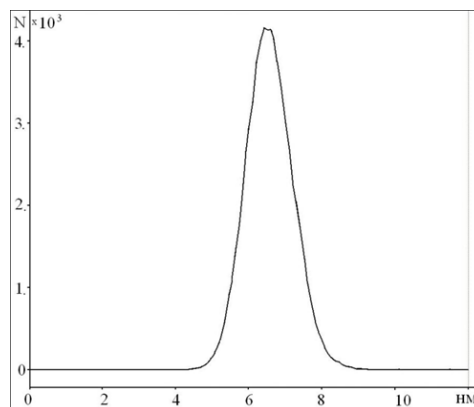
Дальнейшее повышение температуры подложки до 1175 К не приводит к появлению новых кристаллических фаз. В тоже время сравнение электронограмм на рисунке 3.1 в и д показывает, что с увеличением температуры подложки эпитаксия карбида кремния в ориентации (3.1) более четко выражена. На электронограмме практически отсутствуют кольца, что свидетельствует об отсутствии зерен произвольной ориентации. Однако появляются дополнительные рефлексы, которые свидетельствуют об образовании крупноблочной структуры. В пленках карбида, полученных при этой температуре, азимутальное размытие текстуры не превышает 5° . Средний размер зерна составляет 30 нм, размер субзерен – около 7 нм.

Поскольку одним из наиболее важных критериев контакта к активным и пассивным элементам СБИС является их морфология поверхности, в работе наряду с исследованием фазового состава проводили исследования морфологии синтезированных пленок β -SiC. Результаты АСМ – исследования морфологии карбидизированной ювенильной поверхности скола приведены на рисунке 3.2.

Полученные результаты согласуются с данными, полученными методом ПЭМ.



а



б

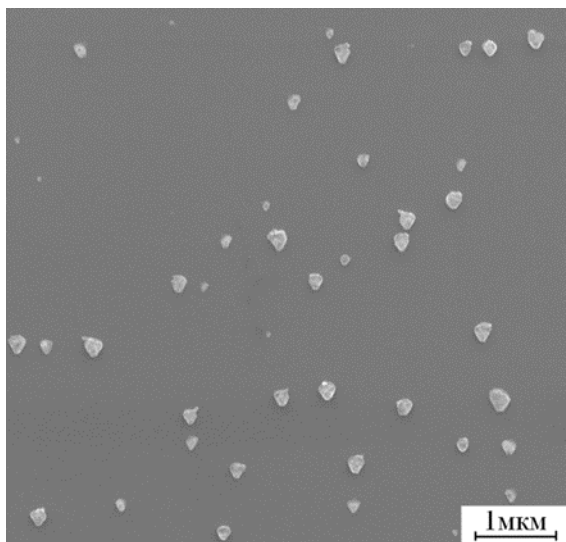
Рисунок 3.2 – АСМ-скан (а) и гистограмма распределения высот (б) поверхности вакуумного скола, карбидизированной при $T = 1125\text{ K}$

Установлено, что при $T = 1125\text{ K}$ на поверхности раскола формируется сплошная пленка со средним перепадом высот 6.5 нм и шероховатостью около 1.8 нм . Одномодальность распределения высот на гистограмме свидетельствует об однородности морфологии пленки.

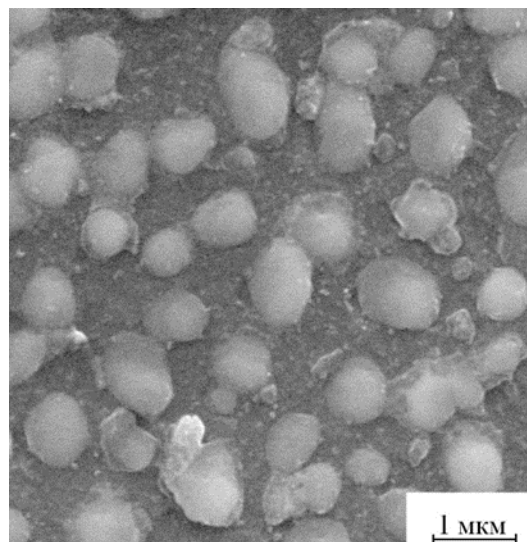
3.1.2 Синтез плёнок SiC при конденсации углерода на поверхность скола (111) Si, предварительно произведенного на воздухе

Для сравнительного исследования процесса карбидообразования была проведена конденсация углерода на поверхность скола (111) Si, созданного предварительно на воздухе (неювенильная поверхность), при тех же температурах.

На рисунке 3.3 приведены СЭМ-изображения морфологии поверхности пленок, образующихся при конденсации углерода на неювенильную поверхность (111) Si при различных температурах.



а



б

Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения морфологии поверхности пленок, полученных в результате конденсации С на поверхность скола (111) Si, предварительно созданного на воздухе, при $T = 1125$ К (а) и $T = 1175$ К (б)

Из них следует, что независимо от температуры конденсации на неювенильной поверхности кремния образуются островки с заметной кристаллогеометрической огранкой. По мере увеличения температуры конденсации происходило увеличение размера и плотности островков. Так при $T = 1125$ К средний размер островков составлял 150 нм, а при $T = 1175$ К – 700 нм.

Можно предположить, что формирование островковых пленок при конденсации углерода на неювенильной поверхности (111) Si связано с пассивацией оборванных связей кремния кислородом при сколе на воздухе и образованием собственного оксида кремния различной толщины на его поверхности. В результате конденсации углерода в местах, где пассивирующая пленка SiO_2 имеет наименьшую толщину, происходит пробой слоя естественного оксида, а следом диффузия атомов кремния в пленку углерода и осуществляется синтез карбида кремния. Для подтверждения данного предположения были проведены исследования методом ОЖЕ спектроскопии элементного состава поверхности синтезированных структур, методом

АСМ – топографии поверхности на наноуровне и методом ПЭМ – фазового состава островков.

Присутствие на поверхности слоя естественного оксида подтверждается анализом оже-спектра, показанный на рисунке 3.4.

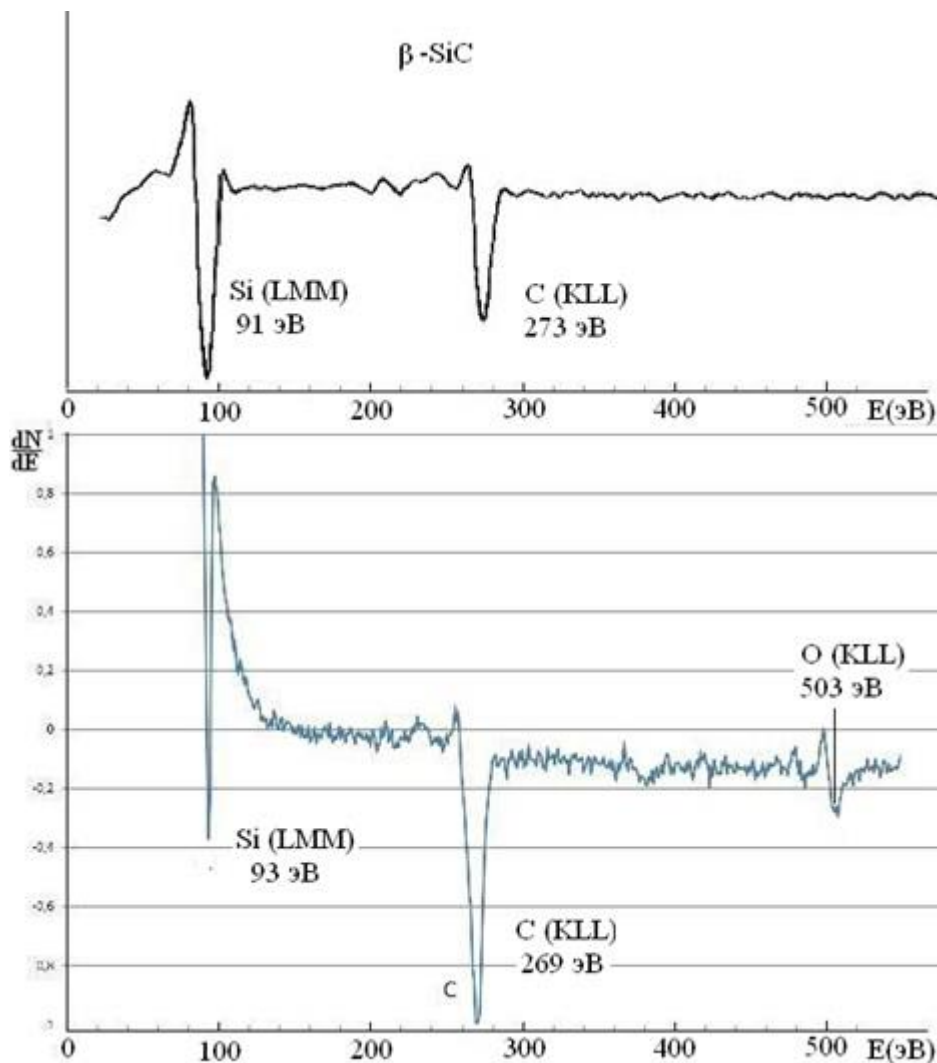


Рисунок 3.4 – Дифференцированный оже-спектр с поверхности пленки, образующейся при вакуумной конденсации на неювенильную поверхность (111) Si при $T = 1125$ K и эталонный оже-спектр от пленки SiC (сверху)

Как видно из рисунка 3.4 в приповерхностных слоях (глубина около 1 нм) скола (111) Si содержится 60% углерода, 35% кремния и около 5% кислорода. Пик ОКЛЛ (503 эВ) соответствует аморфной форме SiO_2 . Положение и вид пиков С КЛЛ (269 эВ) и Si LMM (93 эВ) – аморфной форме углерода и кремния [124].

Для сравнения в верхней части рисунка 3.4 представлен эталонный спектр от глубинных слоев пленки β -SiC, полученной на Si в подобных условиях [125].

На эталонном спектре SiC пик Si LMM (91 эВ) как электроположительного элемента сдвинут в низкоэнергетическую сторону, а пик C KLL (273 эВ) напротив сдвинут в сторону более высоких энергий.

Таким образом, по данным оже-спектроскопии поверхность скола на воздухе покрыта слоем естественного оксида, аморфным углеродом и аморфным кремнием, который поступает из окон пробоя оксида кремниевой подложки.

Исследование методом АСМ показали, что островки высотой до 110 нм зарождаются на террасах в местах пробоя тонкой пленки естественного оксида (SiO_2).

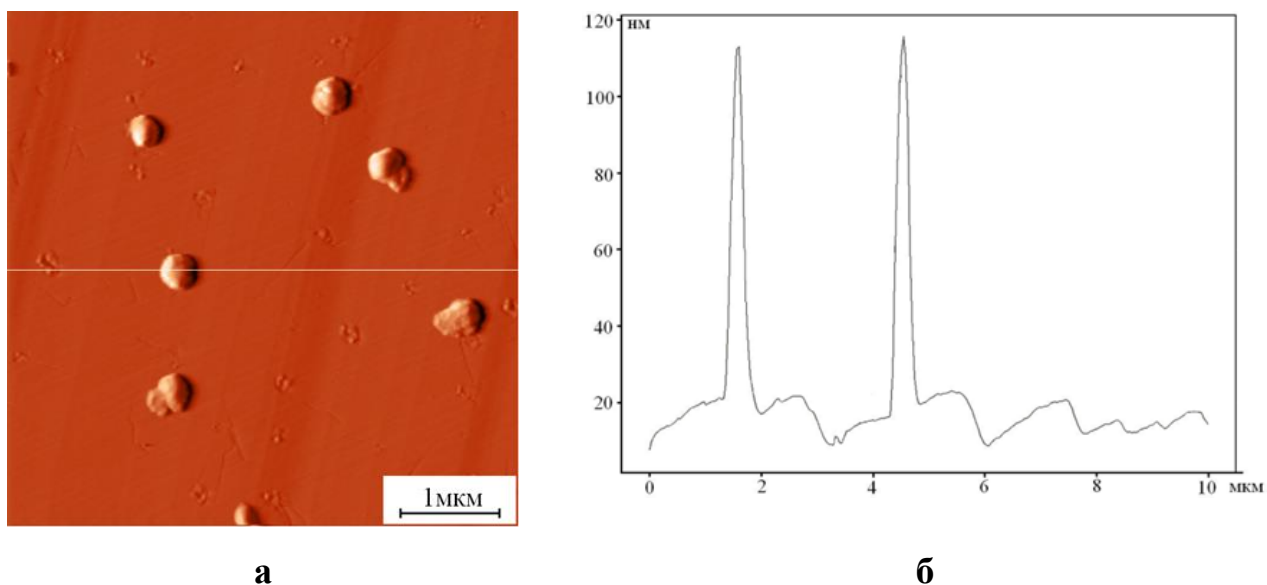


Рисунок 3.5 – АСМ-скан в режиме постоянной силы (DFL) (а) и перепад высот по линии скана (б) поверхности, карбидизированной при $T = 1123 \text{ K}$

Точки пробоя оксида проявляются на АСМ-скане в режиме DFL (рисунок 3.5 а). Глубина ямок составляет около 2 нм, ширина террас – около 2 мкм, высота террас достигает 18 нм (рисунок 3.5 б).

На рисунке 3.6 приведены ПЭМ-изображение и электронограмма, характеризующие субструктуру и фазовый состав островков, образующихся

при вакуумной конденсации углерода на поверхность скола (111)Si на воздухе при $T_{\text{п}} = 1175$ К.

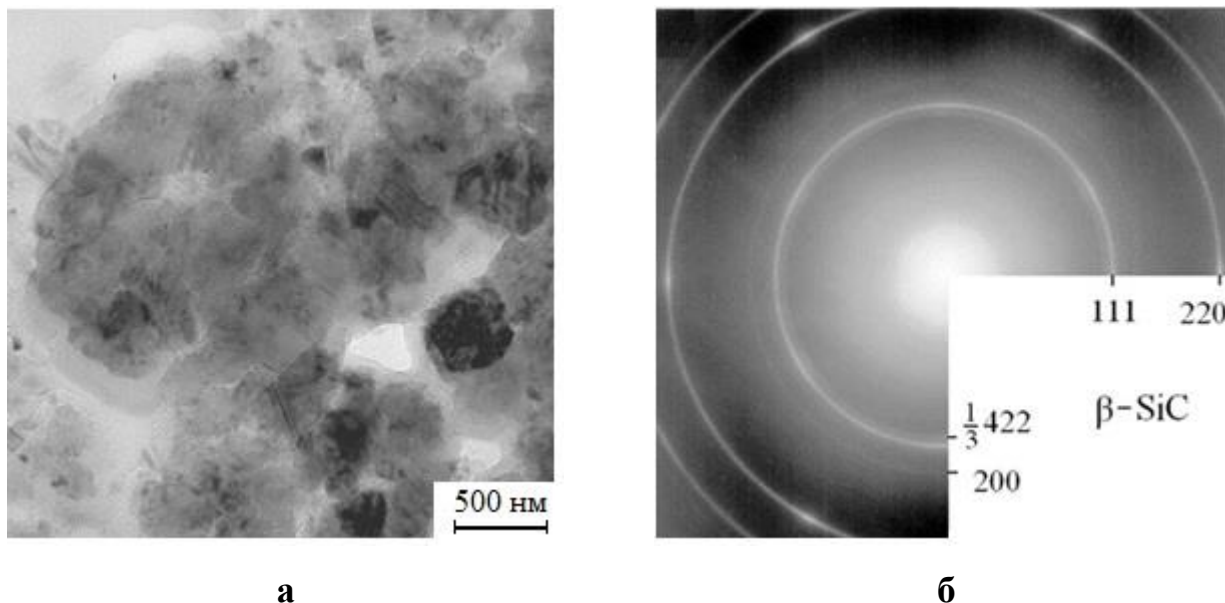


Рисунок 3.6 – ПЭМ-изображение (а) и электронограмма общей дифракции (б) островковой пленки β -SiC, полученной в результате вакуумной конденсации углерода на поверхность скола (111) Si на воздухе при $T = 1175$ К

Анализ электронограмм показал, что островки содержат только фазу β -SiC с поликристаллической структурой и в основном с произвольной ориентацией зерен, о чем свидетельствуют яркие кольца на электронограмме. Пучности на кольце 220 свидетельствуют о том, что часть зерен имеют преимущественную ориентацию. Кроме того, на электронограмме присутствуют слабые кольца соответствующие запрещенным отражениям $\frac{1}{3}$ 422 и 200.

Как видно из ПЭМ-изображения в субзернах наблюдается характерный контраст от дефектов упаковки (ДУ) и микродвойников (МД). Запрещенные отражения на электронограмме хорошо проявляются вследствие высокой плотности ДУ и МД. Размер зерна в островковых пленках составлял 20 – 40 нм. Можно предположить, что пучности на кольце 220 дают текстурированные зерна, расположенные вблизи ямок пробоя естественного оксида SiO_2 . Удаленные от ямок пробоя не ориентированы, что обусловлено постепенной потерей

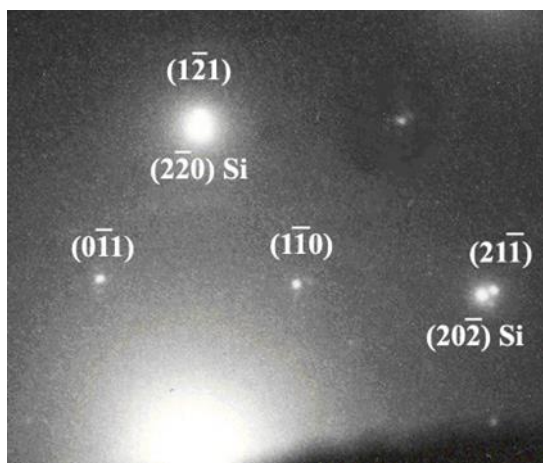
преимущественной текстуры с латеральным ростом островков β -SiC на слое оксида за счет диффузии атомов Si из точек пробоя.

3.2. Пороговая доза плотности энергии ИФО для образования SiC на кремнии. Первая карбидная фаза

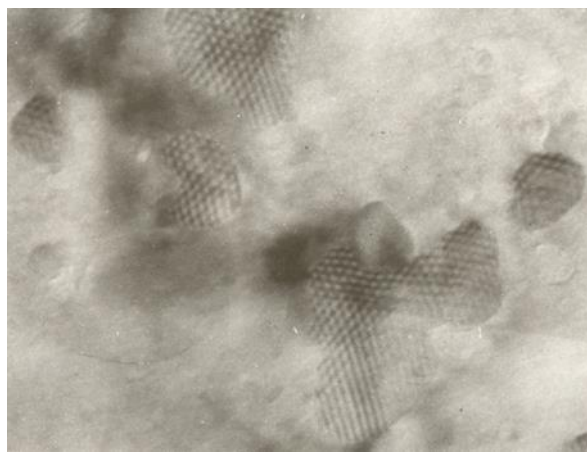
Данный раздел посвящён экспериментам с образованием первой карбидной фазы (начало карбидизации) в режиме минимальной плотности энергии излучения, необходимой для инициации твердофазной химической реакции между подложкой кремния и углеродсодержащим компонентом. Увеличение плотности энергии излучения приводит к образованию стабильной кубической фазы (3C-SiC).

С помощью методов электронной дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что на поверхности кремниевых пластин формируется тонкий аморфный слой углерода при значении плотности энергии до $E_{\text{и}} = 240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$. Начало карбидобразования зафиксировано вблизи значения плотности энергии ИФО $240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$. При $E_{\text{и}} = 260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ и давлении атмосферы метана $P = 5,3 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ получена пленка SiC на подложке Si(111) толщиной 70 нм [114, 126, 127].

Результат ПЭМ – исследований образующихся гетероструктур на поверхности пластин (111)Si, прошедших ИФО с плотностью энергии чуть выше $240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, представлен на рисунке 3.7.



а



б

Рисунок 3.7 – Микроэлектронogramма (а) и ПЭМ-изображение (б) гетероструктуры, сформированной на Si(111) при $E_{\text{и}}$ около $240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ [124]

Согласно интерпретации микроэлектронogramмы от образца, прошедшего ИФО при плотности энергии около $240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, первая карбидная фаза соответствует метастабильной фазе Si_5C_3 структурного типа P2_13 с параметром кубической решетки $a = 0,4523 \text{ нм}$. На ПЭМ-изображении эта фаза представлена островками на подложке (111)Si размером $20 - 100 \text{ нм}$ в матрице углеродной пленки. Островки фазы Si_5C_3 когерентно сопряжены с подложкой кремния по ориентационному соотношению:

$$(111), (1\bar{2}1)\text{Si}_5\text{C}_3 \parallel (111), [1\bar{1}0]\text{Si}, \quad (3.2)$$

Дислокации несоответствия на межфазной границе не обнаружены.

На ПЭМ-изображении (рисунок 3.7 б) наблюдается картина электронно микроскопического муара с периодом $5,6 \text{ нм}$, возникающая в результате двойной дифракции на плоскостях $\{220\}\text{Si}$ и $\{112\}\text{Si}_5\text{C}_3$ при размерном несоответствии $f = -0,03$. Дислокации несоответствия на межфазной границе не обнаружены и компенсация несоответствия решеток происходит по границам островков.

Первая карбидная фаза, зафиксированная в эксперименте, является метастабильной в нормальных условиях и идентифицирована лишь в нескольких

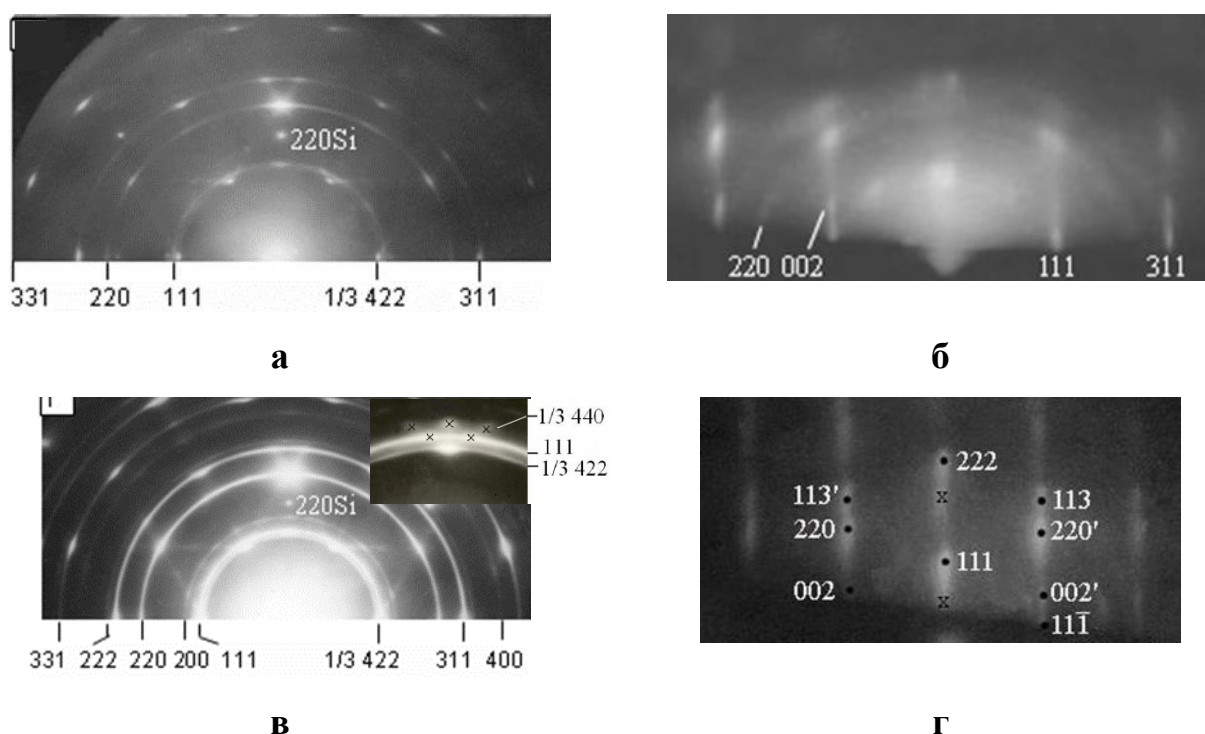
работах, где эта фаза синтезирована в нанокристаллических объемах и неравновесных условиях. Эта фаза относится к фазам внедрения с широкой областью гомогенности. В нашем случае фаза Si_5C_3 , по-видимому, стабилизирована за счет низкой энергии межфазной границы, кроме того, данная метастабильная фаза получена благодаря кинетическим особенностям метода ИФО. Структурный тип P2_13 Si_5C_3 близок к ГЦК решетке TiC и организуется по механизму встраивания атомов углерода в октаэдрические пустоты метастабильной ГЦК решетки кремния при полном заполнении соответствует стехиометрическому составу SiC . Образование стабильной фазы $\beta\text{-SiC}$ осуществляется бездиффузионным переходом из P2_13 путем поворота подрешетки углерода по оси $\langle 111 \rangle$ на 30° относительно подрешетки кремния. Электрофизические свойства Si_5C_3 практически не исследованы. Предположительно Si_5C_3 должна иметь высокую твердость, металлический тип проводимости, либо узкозонным полупроводником и при низких температурах показывать сверхпроводимость.

3.2.1 Синтез сплошных пленок $\beta\text{-SiC}$ на (111) Si методом ИФО

ПЭМ-исследования, проведенные для образцов, показали следующий результат: при значениях плотности энергии ИФО $E_{\text{и}} = 245$ и $260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ образуется пленка кубической модификации карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ с периодом решетки $a = 0,436 \text{ нм}$. Пленки на $\beta\text{-SiC}$ (111)Si имеют блочно-мозаичную поликристаллическую структуру, преимущественно эпитаксиально сопряжены с подложкой кремния по соотношению (3.1). Высокая плотность дефектов упаковки по плоскостям типа $\{111\}$ субзернах пленки карбида кремния отвечает за четкое проявление рефлексов типа $\frac{1}{3}422$ на рисунке 3.8 в, так как, ДУ по Шокли в решетке структурного типа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ равносильны присутствию прослоек гексагональной фазы. Кроме того, на электронограмме можно заметить эффект от двойников второго порядка, отвечающего за появление дополнительных

максимумов на электронограмме при дифракции на плоскостях $\{111\}$ (рисунок 3.8 в увеличенный фрагмент). По картинам ДБЭО (рисунок 3.8 б и г, снятых по $\langle 110 \rangle \text{Si}$) можно сделать вывод о том, что на поверхности двухосная текстура зерен соответствует преимущественной ориентации (3.1) с учетом зерен в двойниковой (180° – градусной) ориентации и небольшим количеством зерен в произвольной ориентации.

При плотности энергии $261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ формируется пленка карбида кремния, на поверхности которой практически все зерна эпитаксиально ориентированы вследствие их преимущественного роста [127].



x – рефлексы двойной дифракции на сдвойникованных кристаллитах,

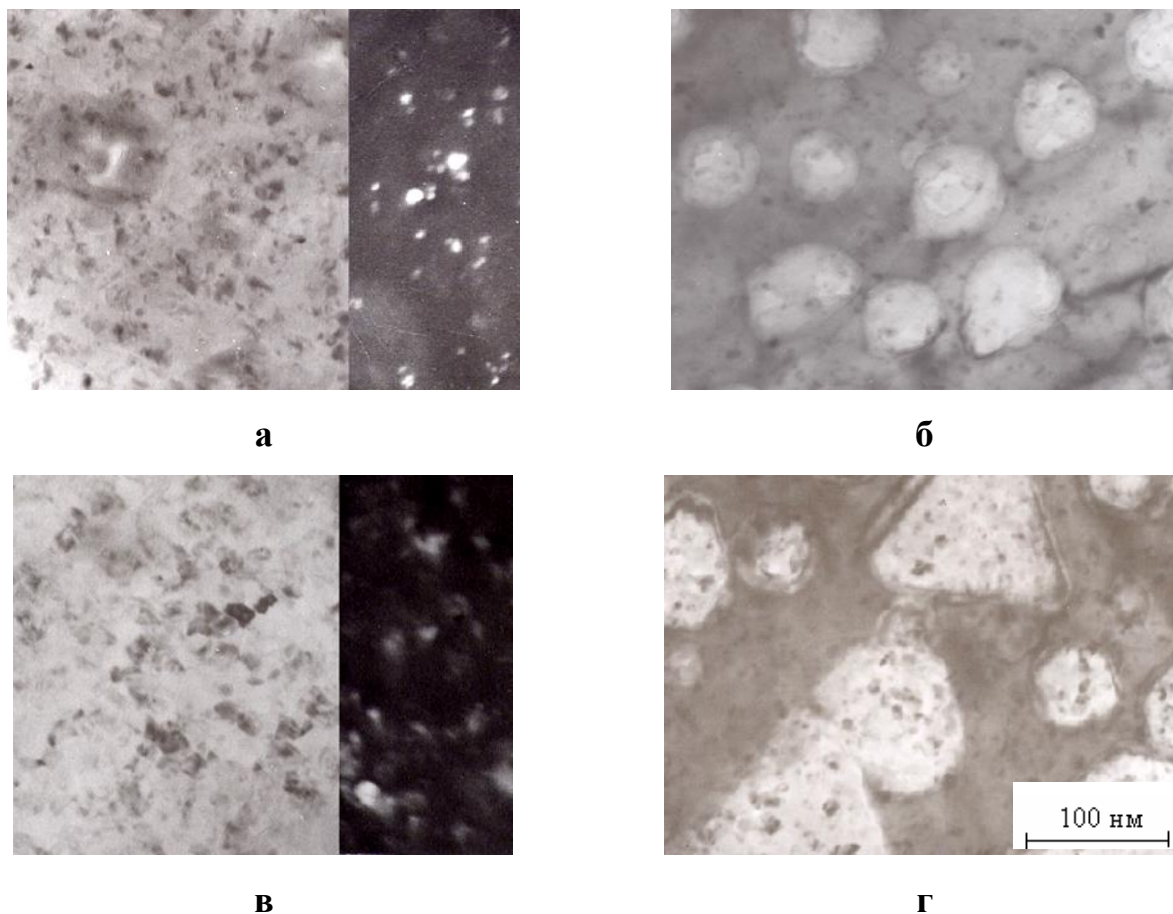
hkl' – отражения от кристаллитов в двойниковой 180° – градусной позиции

Рисунок 3.8 – Электронограммы на просвет (а, в) и электронограммы ДБЭО на отражение (б, г) пленок SiC, полученных при $E_{\text{и}} = 246 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (а, б) и $261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (в, г) [127]

На рисунке 3.9 представлены ПЭМ-изображения пленок слева — без подложки (а, в), справа — с подложкой (б, г). В обоих случаях формируются сплошные пленки. По темнопольным изображениям зафиксирован

незначительный рост размера зерен при увеличении плотности энергии поступающей на образец $E_{\text{и}}$, так при $E_{\text{и}} = 261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ размер зерна не превысил 20 нм.

Характерный толщинный контраст от монокристаллического Si позволяет выявить полости, которые образуются в подложке Si в окрестности межфазной границы. Из ПЭМ-изображения на рисунке 3.9 в, г видно, что эти полости стремятся к огранению, а их размеры растут от 50 нм до 100 нм с увеличением $E_{\text{и}}$ от $246 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ до $261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Формирование полостей связано с тем, что Si преимущественно диффундирует в зону реакции из подложки кремния.



$E_{\text{и}} = 246 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (а, б) и $261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (в, г)

Рисунок 3.9 – Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения участков пленок SiC освобожденных от подложки (а, в) и гетероструктур (111)Si/β-SiC (б, г) [114]

На рисунке 3.10 по данным спектров оже-спектроскопии представлен профиль распределения элементов по толщине пленки, созданной при плотности энергии $E_{\text{и}} = 268 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, который показывает, что в объеме плёнки элементный состав однороден и соответствует стехиометрии SiC. В приповерхностной области содержится 54 % углерода, 38 % кремния и около 8 % кислорода.

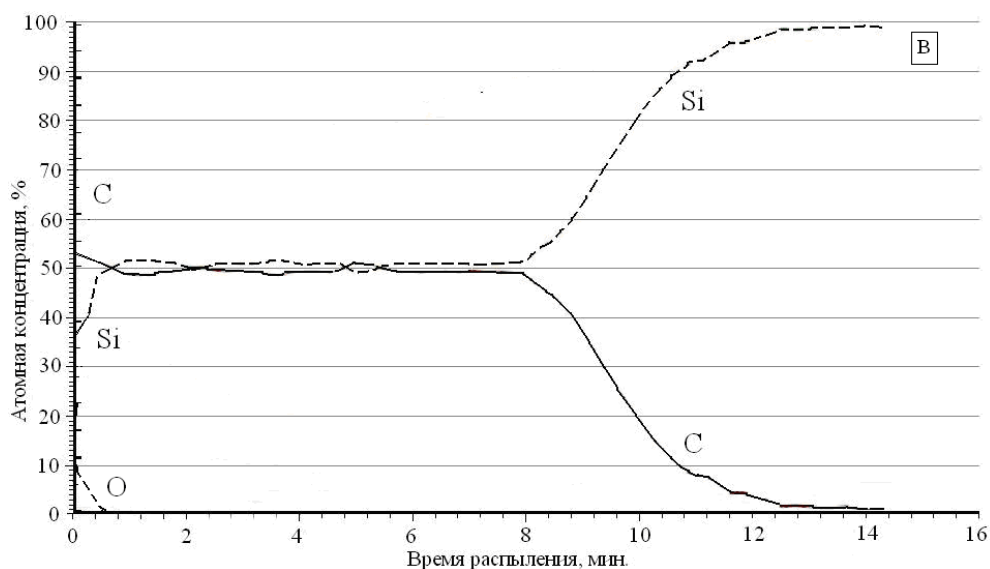


Рисунок 3.10 – Распределение элементов по толщине (по данным спектров оже-спектроскопии) пленки β -SiC, сформированной на стороне (111) Si при $E_{\text{и}} = 268 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$

Для подтверждения результатов, полученных на основе ПЭМ-исследований, представлены результаты, полученные с использованием метода ИК – спектроскопии. На рисунке 3.11 приведены спектры ИК-поглощения, зарегистрированные для исходной кремниевой пластины (кривая 1), а также для образцов после фотонной обработки с плотностью энергии $E_{\text{и}} = 246 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривая 2) и $261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривая 3).

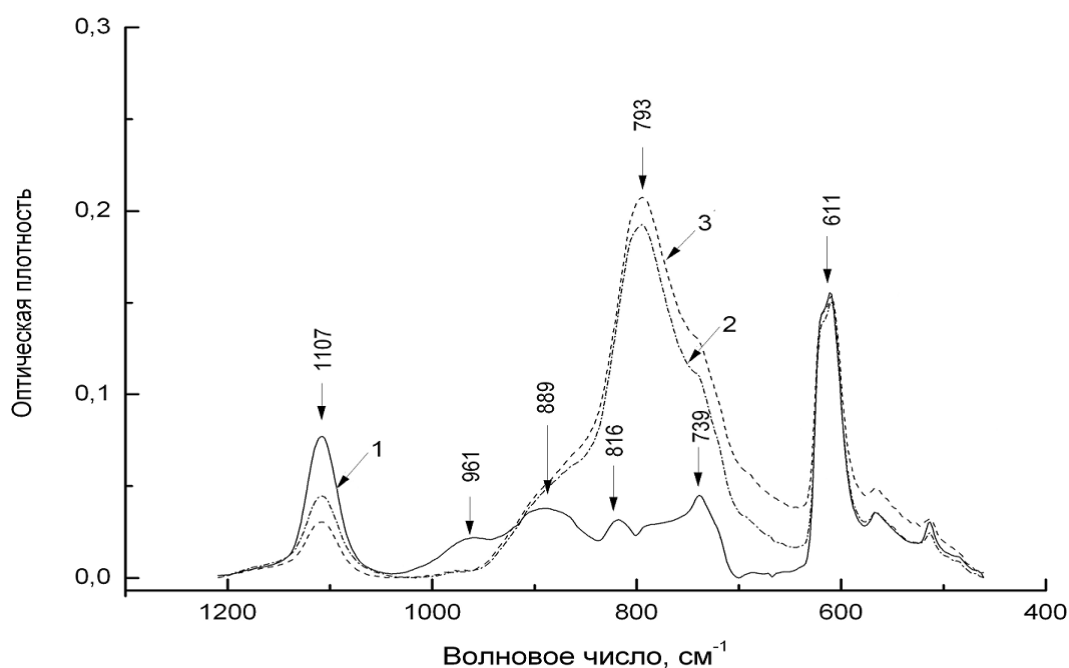


Рисунок 3.11 – ИК-спектры поглощения от исходной кремниевой пластины (кривая 1) и гетероструктуры после ИФО при $E_{\text{И}} = 246 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривая 2) и $261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривая 3) [126]

Анализ ИК-спектров поглощения приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – ИК-спектры поглощения от исходной кремниевой пластины и гетероструктуры после ИФО [126]

№ кривой	Полоса поглощения, см^{-1}	Колебательные моды
1	1107	Si–O–Si связь
	611	Si–Si связь
2	793	Si–C связь
3	793	Si–C связь

Таким образом, ИК – и оже-спектроскопия подтверждают образование тонкого слоя оксида кремния на поверхности кремниевых пластин. Высокая интенсивность полосы поглощения 793 см^{-1} при $E_{\text{И}} = 261 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ соответствует большей толщине пленки SiC, чем при $E_{\text{И}} = 246 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ [126].

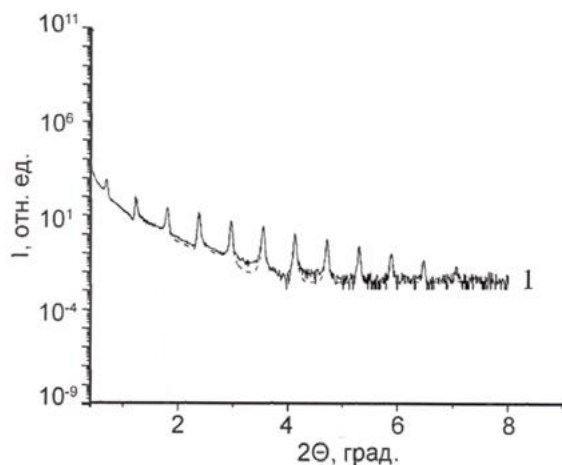
3.2.2 Синтез нанокристаллических плёнок карбида кремния ИФО периодических гетероструктур Si/C

Многослойная периодическая гетероструктура Si/C даёт возможность контролируемо задавать размеры зерен путем варьирования толщины кремниевых слоев. Еще в работе [114] была продемонстрирована возможность и показана эффективность формирования эпитаксиальных пленок карбида кремния при импульсной фотонной обработке некогерентным излучением пластин кремния в углеродосодержащей среде. Кроме того, были проведены исследования синтеза пленок карбида кремния при ИФО пленок углерода на кремнии [126]. В результате исследований установлено, что при использовании метода ИФО независимо от дозы облучения, а также толщины пленок углерода на кремниевой подложке толщина синтезированных пленок SiC не превышала ~ 150 нм. В то же время для изготовления элементов различных приборов микроэлектроники (например: силовой электроники со значениями напряжений более 6 кВ и плотностью тока до $5 \cdot 10^3$ А/см²; высокочастотной электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями показателя «мощность-частота» (до 10^4 Вт за 10^{-11} с); электронные приборы и датчики основных функциональных величин (температуры, давления, потока) для эксплуатации в условиях высоких температур (более 400°C), радиации (до 10^{16} нейтронов/см²) и агрессивных сред), толщина слоя карбида кремния должна быть, как минимум, на порядок выше.

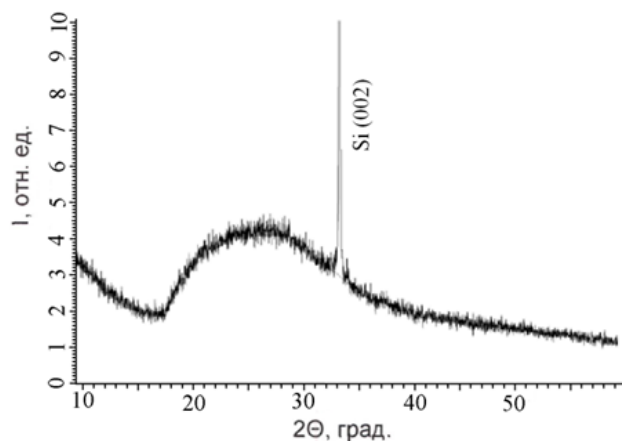
В работе [128] показано, что при термическом отжиге многослойных гетероструктур Si/C на подложке Si возможно получение нанокристаллических пленок SiC различной толщины. Однако для этого метода характерен один существенный недостаток, приводящий к большой термической нагрузке на подложку кремния (время синтеза составляло около 30 мин. при температуре 1473 К), что плохо совместимо с кремниевой технологией. Использование в синтезе пленки SiC ИФО излучением ксеноновых ламп позволяет уменьшить время синтеза на два порядка.

В ходе ИФО слоевой гетероструктуры происходят следующие процессы: кристаллизация слоев аморфного кремния и углерода (графитизация), химическое взаимодействие углерода с кремнием на межфазных границах с образованием нанокристаллической прослойки β -SiC, взаимная диффузия атомов углерода и кремния [128]. В результате твердофазного взаимодействия углерода с кремнием в объеме слоевой гетероструктуры формируется нанокристаллическая пленка карбида кремния. Полученная пленка β -SiC сплошная. С увеличением энергии ИФО возрастает только среднее значение размера зерен.

На рисунке 3.12 представлены картины рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии для исходной слоистой гетероструктуры. Периодические осцилляции интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (рисунок 3.12 а) свидетельствуют о слоистой структуре исходной композиции Si/C/...Si/C с периодом около 40 нм (суммарная толщина монослоев Si и C). Фон диффузного рассеяния на рентгеновской дифрактограмме (рисунок 3.12 б) характеризует аморфную или нанокристаллическую (рентгеноаморфную) структуру кремниевых и углеродных слоев. Узкий пик, интерпретированный как запрещенное для пространственной группы $Fd3m$ отражение 002, возникает вследствие двойной дифракции на монокристалле кремния. На картинах рентгеновской дифрактометрии, полученных от гетероструктур, прошедших ИФО при $E_{и} = 240 - 260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, никаких существенных изменений на картинах рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии обнаружено не было. Полученные результаты говорят о том, что при данных дозах облучения в слоях гетероструктуры не происходила рекристаллизация слоев с образованием кристаллических фаз кремния и углерода, а также отсутствовало взаимодействие между слоями Si и C с образованием каких-либо кристаллических фаз карбида кремния.



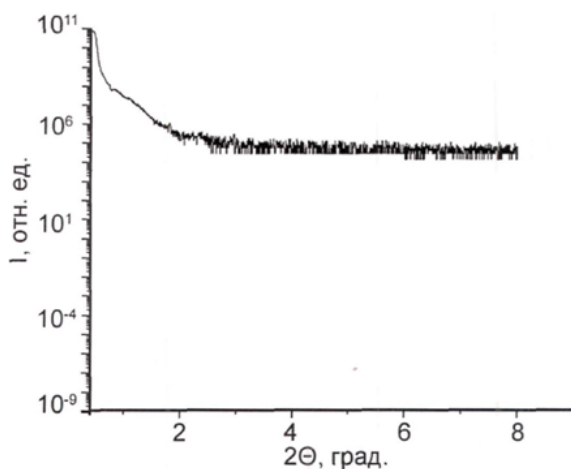
а



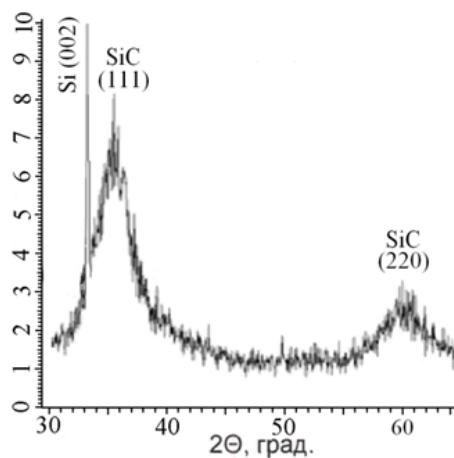
б

Рисунок 3.12 – Картины рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии исходной слоистой гетероструктуры Si/C на (001)Si

Увеличение дозы облучения до $E_{\text{и}} = 265 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, приводило к существенным изменениям. На рисунке 3.13 представлены картины рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии для такой гетероструктуры.



а



б

Рисунок 3.13 – Картины рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии гетероструктуры на (001)Si, сформированной ИФО исходной гетероструктуры Si/C на (001)Si при $E_{\text{и}} = 265 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$

Как видно из рисунка 3.13 а, на дифрактограмме малоуглового рентгеновского рассеивания отсутствуют осцилляции интенсивности,

что свидетельствует об исчезновении периодической слоевой структуры и формировании однородной пленки на кремнии. Анализ фазового состава по рентгенограмме (рисунок 3.13 б) показал, что сформированная из многослойной гетероструктуры при $E_{\text{и}} = 265 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ пленка содержит только нанокристаллическую фазу с параметрами кристаллической решетки, $a = 0,436 \text{ нм}$, т.е., кремний и углерод полностью прореагировали).

Исследование фазового состава и структуры пленок методами ПЭМ и ДБЭ (рисунок 3.14) подтвердили, что ИФО слоистой гетероструктуры Si/C при $E_{\text{и}} = 265 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к формированию на поверхности Si нанокристаллической пленки β -SiC кубической модификации (3C).

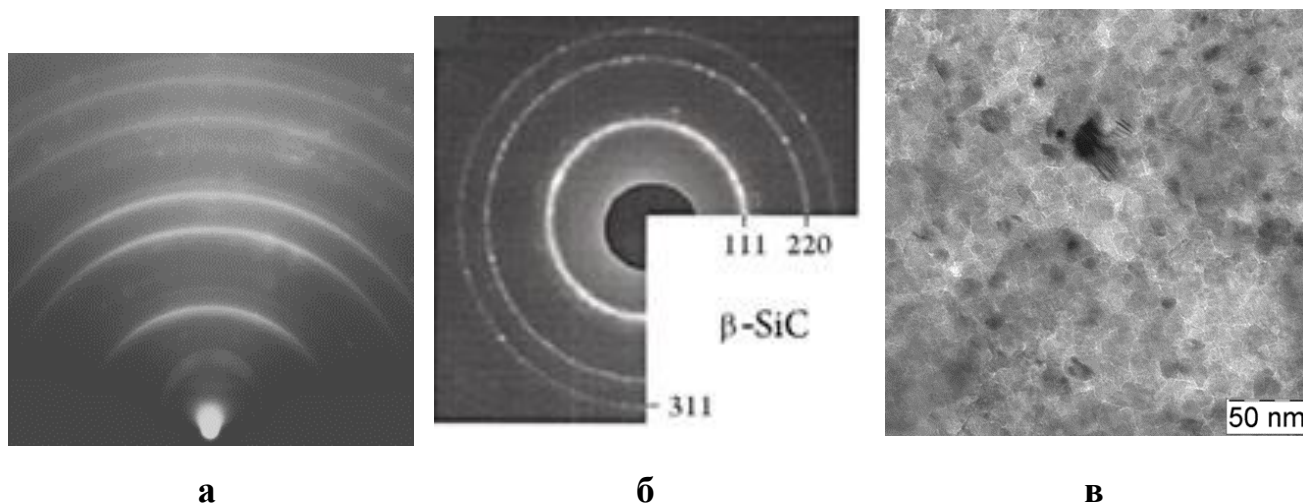


Рисунок 3.14 – Электронограммы на отражение (а), на просвет (б) и ПЭМ-изображение (в) пленок, сформированных ИФО гетероструктуры Si/C на (001)Si при $E_{\text{и}} = 265 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$

Как видно из электронограммы на отражение от поверхности гетероструктуры (рисунок 3.14а), нанозерна SiC произвольно ориентированы. Это подтверждается и электронограммой на просвет (рисунок 3.14 б). Анализ ПЭМ-изображения (рисунок 3.14 в), показал, что фаза SiC характеризуется нанокристаллической структурой с размером зерен до 15 нм, встречаются отдельные крупные зерна с размером до 70 нм.

3.3. Выводы по главе 3

Исследованы фазовый состав, структура и ориентация плёнок, образующихся в результате электродугового испарения и конденсации углерода на подогреваемой подложке Si, поверхность которой готовилась методом скола в вакууме и на воздухе.

Установлено, что пороговое значение температуры образования фазы SiC поверхности кремния составляет 1125 К. Влияние ювенильной поверхности кремниевой подложки в процессе ее карбидизации при температуре в диапазоне от 1125 до 1175 К проявляется в том, что в случае вакуумного скола формируется сплошная текстурированная пленка β -SiC с низким значением шероховатости. В случае поверхности скола на воздухе карбидная фаза образуется локально в местах пробоя естественного оксида. Увеличение размеров островков карбидной фазы осуществляется за счет латеральной диффузии кремния из точек пробоя оксида.

Исследованы фазовый состав, структура и ориентация плёнок, образующихся в результате фотонной обработки монокристаллической подложки кремния в углеродсодержащей среде при $E_{\text{и}} = 240, 245, 260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$.

Установлено, что при $E_{\text{и}} = 240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ методом ИФО на Si(111) первой образуется метастабильная фаза Si_5C_3 в виде островков размером от 20 нм до 100 нм, сопряженных с подложкой Si по соотношению (3.2). Ее относительная устойчивость обусловлена низким значением энергии когерентной межфазной границы $(111)\text{Si}_5\text{C}_3 \parallel (111)\text{Si}$.

В интервале $E_{\text{и}} = 245\text{--}260 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ образуются сплошные пленки SiC кубической модификации (3C) с параметрами кристаллической решетки $a = 0,436 \text{ нм}$ с четкой двухосной текстурой, ориентация большей части кристаллитов которой отвечает соотношению (3.1).

Исследованы фазовый состав и структура многослойной периодической гетероструктуры Si/C на подложке кремния, образующейся в результате фотонной обработки слоевой гетероструктуры Si/C при $E_{\text{и}} = 265 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$.

Установлено, что в результате твердофазного взаимодействия углерода с кремнием в объеме слоевой гетероструктуры формируется нанокристаллическая пленка карбида кремния. Полученная пленка β -SiC сплошная, характеризуется однородной по толщине нанокристаллической структурой. Время синтеза сократилось с 30 мин для термической обработки, указанной в работе [128], до 3 с в случае ИФО.

Сводная таблица структурных параметров, субструктуры, ориентации плёнок и гетероструктур, включая размеры зерен для различных поверхностей кремния представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Структурные параметры, субструктура, ориентация плёнок и гетероструктур, включая размеры зерен для различных поверхностей кремния

	фаза	размеры блоков (зёрен)	субструктура плёнки	размеры полостей	структура плёнки	ориентация
скол (вакуум)	β -SiC	30 нм	нанокристаллическая		Сплошная	(111), $[1\bar{1}0]$ SiCII (111), $[1\bar{1}0]$ Si
скол (воздух)	β -SiC	20 – 40 нм	поликристаллическая		Островковая	
моно-Si	β -SiC	35 – 150 нм		50 – 100 нм		(111), $[1\bar{1}0]$ SiCII (111), $[1\bar{1}0]$ Si
периодическая гетероструктура	β -SiC		нанокристаллическая			

Глава 4. Ориентации, субструктура пленок β -SiC и структура межфазной границы β -SiC/(111)Si

В подразделах 3.1.1 и 3.2.1 определена основная двухосная текстура в трех симметрично эквивалентных позициях по ориентационному соотношению (3.1).

Наряду с параллельной ориентацией (3.1) имеются зерна в двойниковой (180 – градусной) ориентации и произвольно ориентированные зерна. В приповерхностную область выходят, преимущественно эпитаксиально ориентированные кристаллиты. Субструктура пленок – нанокристаллическая с высокой плотностью ДУ и микродвойниковых прослоек. Высокая дисперсность пленок при хорошо выраженной текстуре обусловлена двухориентационной (с учетом 180 – градусной позиции) эпитаксии, легкостью двойникования и образования дефектов упаковки.

В этой главе структура и субструктура эпитаксиальной пленки β -SiC на Si(111), синтезированной методом ИФО пластин кремния в атмосфере метана, рассмотрены детально.

4.1. Структура и субструктура пленок SiC, синтезированных на подложке (111) Si при ИФО

Из анализа электронограммы, представленной на рисунке 4.1, следует, что кроме основной ориентации по ОС (3.1) в пленке присутствуют зерна, отвечающие дополнительным ОС:

$$(115), [1\bar{1}0]\text{SiCII} (111), [1\bar{1}0]\text{Si}. \quad (4.1)$$

$$(110), [1\bar{1}0]\text{SiCII} (111), [1\bar{1}0]\text{Si}. \quad (4.2)$$

$$(121), [10\bar{1}]\text{SiCII} (111), [10\bar{1}]\text{Si}. \quad (4.3)$$

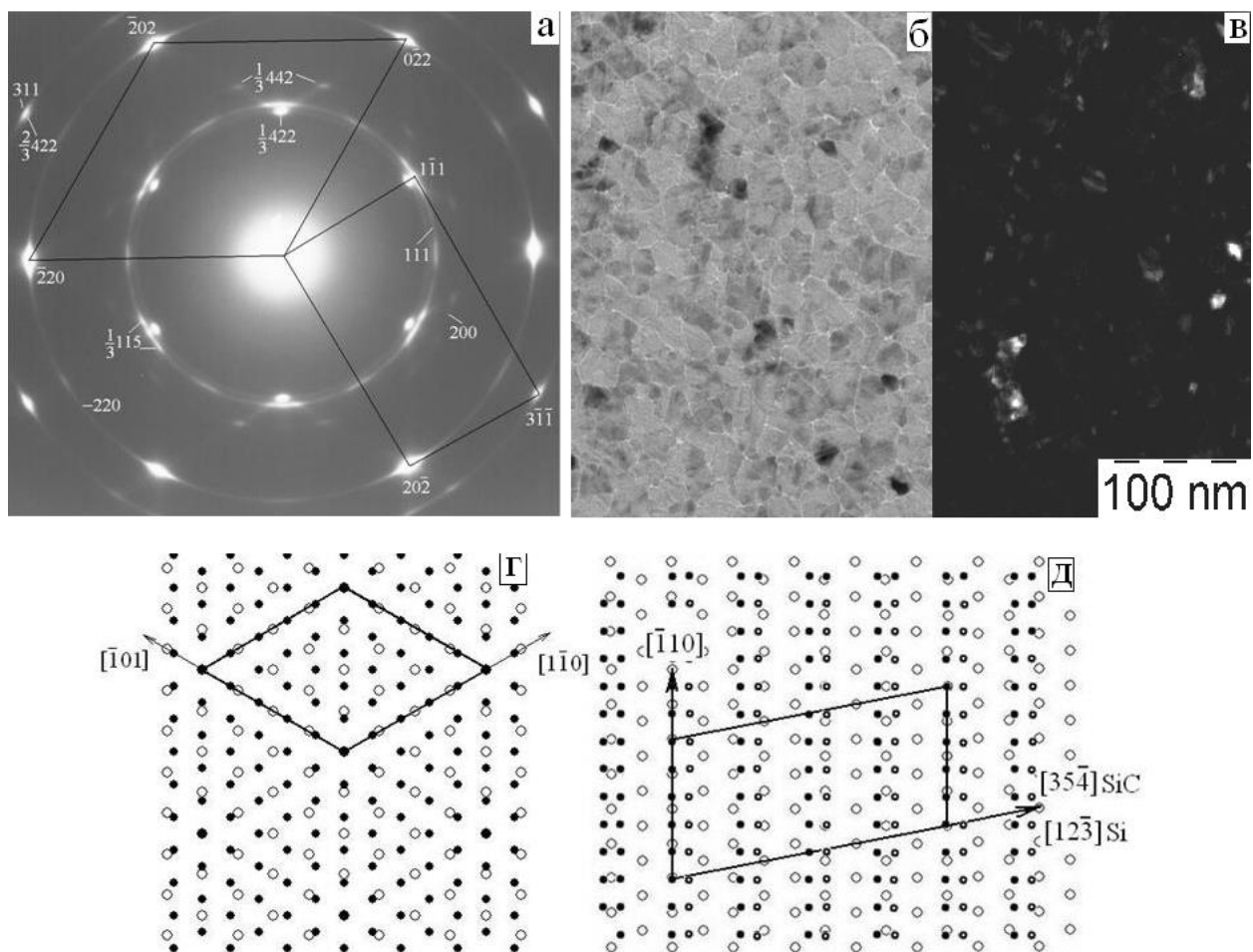


Рисунок 4.1 – Электронограмма (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) ПЭМ-изображения пленки β -SiC, синтезированной на (111)Si, и картины сопряжения решеток по ОС (3.1) – (г) и (4.3) – (д)

Рефлексы $\frac{1}{3}422$ на электронограмме (рисунок 4.1 а) имеют нехарактерно высокую интенсивность (около 20 % от интенсивности 220) и близки по относительной интенсивности к рефлексам типа $1\bar{1}00$ для гексагонального поли типа SiC(8H) со степенью гексагональности $\gamma = 0.25$. В кристаллической решетке β -SiC (Fd3m) узлы, образующие ДУ по плоскостям $\{111\}$, находятся в гексагональных позициях, амплитуда рассеяния от которых и дает вклад в интенсивность отражений $\frac{1}{3}422$. Интенсивность этих рефлексов на электронограмме зависит от плотности ДУ по плоскости (111) и коррелирует со степенью гексагональности фазы β -SiC. Плотность ДУ, оцененная

по относительной интенсивности $\frac{1}{3}422$, составляет не менее 10^7 см^{-1} . Несмотря на достаточно высокую степень гексагональности пленок $\beta\text{-SiC}$, отражения, идентифицирующие многочисленные поли типы $\alpha\text{-SiC}$, на электронограммах отсутствуют, что позволяет характеризовать синтезированные пленки как фазу $\beta\text{-SiC}$ с высокой плотностью неупорядоченных по глубине пленки ДУ (111). Отражения, проиндексированные дробными индексами $\frac{1}{3}442$ и $\frac{1}{3}115$, возникают вследствие достаточно высокой плотности микродвойников второго порядка по плоскостям $\{11\bar{1}\}$ субзерен SiC в основной ориентации.

Как видно из ПЭМ изображений (рисунок 4.1 б, в), пленки $\beta\text{-SiC}$ – нанокристаллические, имеющие блочную мозаичную субструктуру. Размер блоков субзерен составляет около 30 нм. Средний размер субзерна, определенный из статистической обработки размеров областей когерентного рассеяния на темнопольных изображениях, составляет 5 нм. Границы блоков образованы 180° – границами двойникового типа в соответствии с трехпозиционной текстурой по соотношению (3.1). Ослабление адсорбционного контраста, наблюдаемое по границам блоков, связано с уменьшением толщины пленки в окрестности межблочных границ.

Анализ ОС показал, что на межфазных границах при сопряжении по плоскостям (111)SiC|| (111) Si и (121)SiC|| (111) Si реализуются ориентации, характеризующиеся наиболее высокой плотностью совпадающих узлов с $\Sigma_1/\Sigma_2 = 16/25$ для ОС (3.1), $\Sigma_1/\Sigma_2 = 36/20$ для ОС (4.3). Элементарные ячейки РСУ показаны на схемах сопряжения (рисунок 4.1 г, д). Более низкие значения Σ_1/Σ_2 и совпадение симметрии сопрягаемых решеток для ОС (3.1) обуславливают преимущество этой текстуры над текстурой по (4.3).

Развернутую информацию о гетероструктуре $\beta\text{-SiC}/(111) \text{ Si}$ дает ПЭМ-изображение ее поперечного сечения по оси $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Как видно из рисунка 4.2, пленка $\beta\text{-SiC}$ покрывает поверхность (111) подложки кремния однородным слоем толщиной 16 нм. В приграничной области подложки

локализованы ограниченные полости с средней плотностью $\sigma = 9 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$, латеральным размером $b = 140 \text{ нм}$ и глубиной $h = 90 \text{ нм}$. Огранка полостей в основном по плоскостям $\{111\}$ образует усеченный тетраэдр Томпсона (рисунок 4.2 в), что и определяет формы открывающихся окон при выходе к пленке SiC от правильного треугольника до разностороннего гексагона (наиболее часто встречаемая форма показана на рисунке 4.2 г). Причиной образования полостей при карбидизации поверхности кремния является низкая диффузионная подвижность атомов углерода через пленку SiC. Реакция протекает главным образом на поверхности SiC, питание которой осуществляется выносом атомом кремния путем поверхностной и зернограницной диффузии. В этом случае, зная объем израсходованного кремния, оцениваем толщину пленки SiC по формуле:

$$t \sim \mu_{\text{SiC}} \cdot \rho_{\text{Si}} \cdot \sigma \cdot b^2 \cdot h / \mu_{\text{Si}} \cdot \rho_{\text{SiC}}, \quad (4.4)$$

где μ_{SiC} и μ_{Si} – соответствующие молярные массы, ρ_{Si} и ρ_{SiC} – плотности Si и SiC, b и h – средние латеральный размер и глубина полости. Согласно оценке, толщина сплошной пленки SiC составляет около 16 нм, что совпадает с наблюдаемым значением.

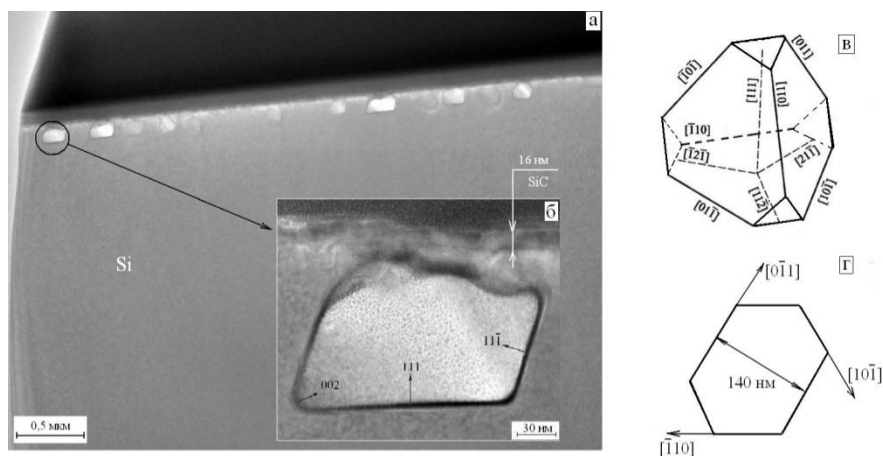


Рисунок 4.2 – ПЭМ–изображение поперечного сечения гетероструктуры β -SiC/(111) Si (а), увеличенный фрагмент (б), схема огранки полости (в) и наиболее часто встречаемая форма окна при выходе к пленке SiC (г)

На рисунке 4.3 представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения участка гетероструктуры β -SiC/(111)Si, детализирующая субструктуру пленки SiC и межфазной границы. Согласно Фурье преобразованиям от выделенных областей (рисунок 4.3 в, г, д), субзерно А находится в параллельной позиции, субзерна В и С – в 180° -позиции, субзерно Д является микродвойником по отношению к А по плоскости $(11\bar{1})$.

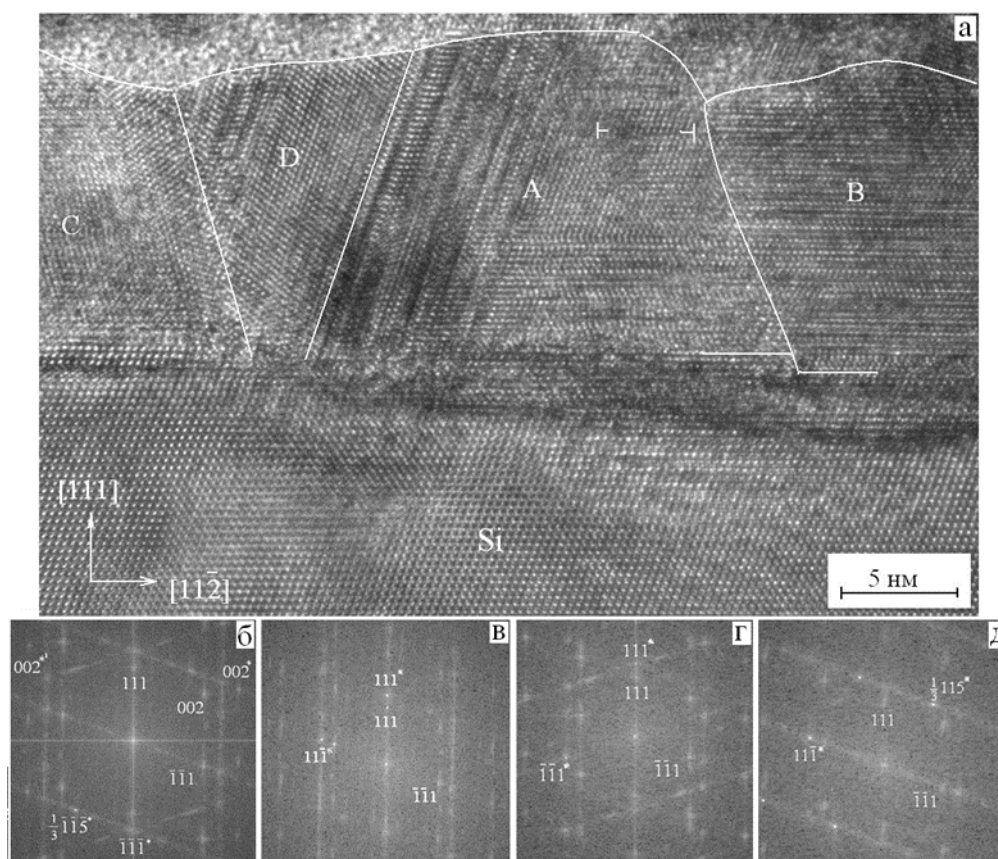


Рисунок 4.3 – ПЭМ-изображение высокого разрешения гетероструктуры β -SiC/(111) Si(a), Фурье-преобразования от всего изображения (б), правой части субзерна А (в), субзерен В и С (г), субзерна Д (д) (рефлексы hkl принадлежат Si, hkl^* – SiC)

Соответственно все межзеренные границы (ГЗ) на данном участке относятся к специальному типу: ГЗ между А и В – 180° -типа, параллельна плоскостям $(11\bar{1})$ зерна В, ГЗ между А и Д – двойниковая граница по плоскости $(11\bar{1})$ зерна А, ГЗ между С и Д – высокоугловая граница совпадения. В окрестности

ГЗ 180^0 – типа зафиксирован наибольший перепад толщины пленки, что указывает на относительно высокое значение ее энергии.

Межфазная граница β -SiC/(111)Si – некогерентная и характеризуется отсутствием дислокации несоответствия. Муаровый контраст в окрестности межфазной границы с периодом 1,4 нм, соответствующий двойной дифракции на параллельных плоскостях $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ решеток Si и SiC, свидетельствует о локальном уходе ее ориентации от (111) с неизбежным фасетированием. Действительно, участок между зернами А и В содержит трехатомную ступеньку на подложке. В этом случае между плоскостями (111) сопрягаемых зерен возникает позиционное несоответствие со сдвигом в 4 %, устраняемое дислокационной петлей Франка с вектором Бюргерса $\frac{1}{3}[111]$ (отмечено на рисунке 4.3 а), тем самым обеспечивается когерентность сопряжения (111) через ГЗ.

В соответствии с данными, полученными выше из анализа картины общей дифракции, субзерна пленки содержат высокую плотность ДУ (не менее 10^7 см^{-1}) по (111) с векторами сдвига типа $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ ростового происхождения, а также многочисленные микродвойниковые прослойки по $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, снимающие локальные напряжения.

Ориентация пленки по соотношению (3.1) очевидна в силу выполнения в этом случае одновременно двух кристаллогеометрических критериев эпитаксии (параллельность плотноупакованных рядов решеток SiC и Si, высокая плотность совпадающих узлов на межфазной границе SiC/Si). Ориентация (4.1), не указанная на рисунках 4.1 а и 4.2 а), показана рисунке 4.4 а на схеме сопряжения обратных решеток по (3.1) и (4.1). Ориентация (4.1) образуется в результате двойникового по плоскостям $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ в зернах по (3.1). Ориентация (4.2) есть результат двойникового второго порядка, при этом ось $\langle 110 \rangle$ SiC разориентирована от $\langle 111 \rangle$ Si на 3.7^0 . Схема текстурированной поликристаллической пленки β -SiC в проекции $(1\bar{1}0)$ показана на рисунке 4.4 б. Образование зерен по (3.1) в параллельной и двойниковых (60 и 180^0) позициях обусловлено закономерностями эпитаксиального роста. Образование микродвойников первого

и второго порядка по (4.1) и (4.2) происходит вследствие релаксации термических напряжений сжатия.

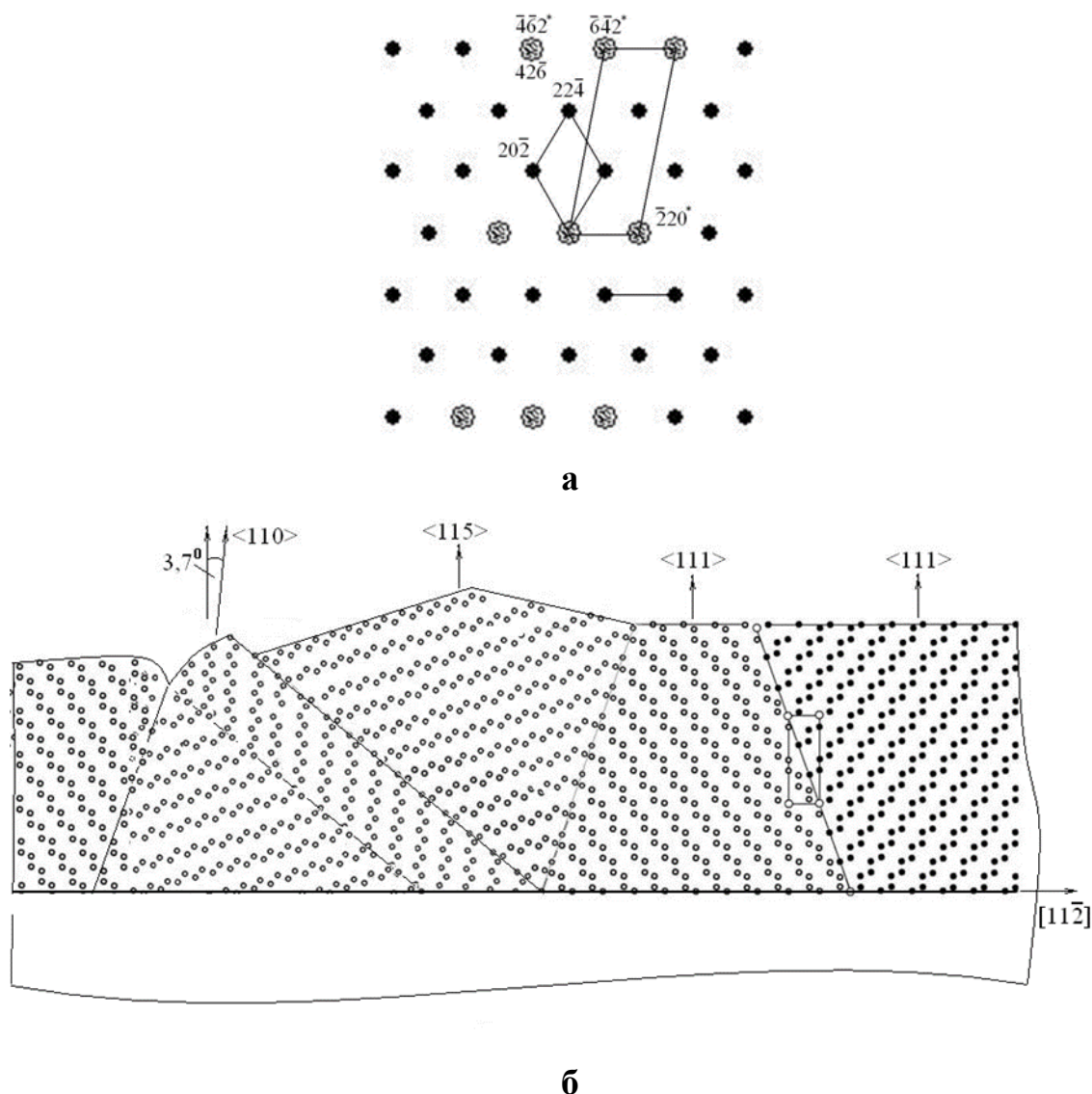


Рисунок 4.4 – Схемы сопряжения обратных решеток β -SiC для ориентации (3.1) и (4.1) (а) и схема формирования текстурированной поликристаллической структуры пленки β -SiC в проекции $(1\bar{1}0)$ (б)

4.2. Модель образования пакетной структуры дефектов упаковки

В большинстве исследований высокую дисперсность ориентированных пленок β -SiC на (111) Si объясняют большим структурным несоответствием пленки и подложки. В разделе 4.1 установлено, что субзерна разбиты на блоки с пакетной структурой ДУ и микродвойников. Объяснить такую особенность

позволяет результат, полученный в разделе 3.2, показывающий, что первой карбидной фазой образуется фаза Si_5C_3 в виде островков размером от 20 нм до 100 нм сопряженных с подложкой Si по соотношению:

$$(111), [\bar{1}\bar{1}2]\text{Si}_5\text{C}_3 \parallel (111), [1\bar{1}0]\text{Si} \quad (4.5)$$

Согласно рисунку 4.5 на межфазной границе Si/SiC(B20) реализуется 30° ориентация совпадения с $\Sigma_1/\Sigma_2 = 3/3$ и PCY по векторам $A = [\bar{1}\bar{1}0]\text{B20} \parallel \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}2]\text{Si}$, $f = -0,038$ и $B = [0\bar{1}1]\text{B20} \parallel \frac{1}{2}[1\bar{2}1]\text{Si}$, $f = -0,038$.

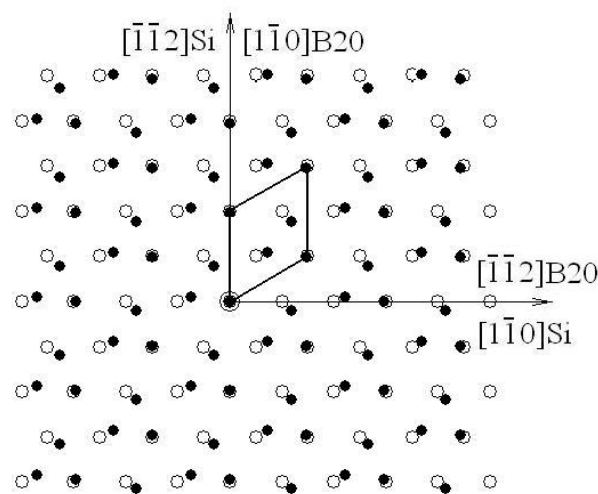


Рисунок 4.5 – Схема PCY на межфазной границе (111)Si/(111)SiC(B20)

Si_5C_3 (кубическая решетка структурного типа B20, несоответствие с решеткой Si – $f = -0,038$) – так называемая фаза внедрения, характеризующаяся широкой областью гомогенности как минимум от Si_5C_3 до SiC.

При достижении некоторой критической толщины пленки фаза Si_5C_3 в стехиометрии SiC превращается через бездиффузионное превращение в β -SiC. Таким образом, что выполняется ориентационное соотношение:

$$(111), [112]\text{Si}_5\text{C}_3 \parallel (111), [110]\beta\text{-SiC} \quad (4.6)$$

Несоответствие решеток SiC(B20) и β -SiC составляет $f = -0,16$. Несоответствие компенсируется ДУ по (111)SiC.

Согласно оценке, плотность ДУ должна составлять $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с ПЭМ-изображением. В других плоскостях типа $\{111\}$ несоответствие может устраняться образованием микродвойников деформации. В итоге, зеренная структура $\beta\text{-SiC}$ наследует зеренную структуру Si_5C_3

Схема фазового прекращения $\text{SiC(B20)} \rightarrow \beta\text{-SiC}$ и образования пакетной структуры ДУ представлена на рисунке 4.6.

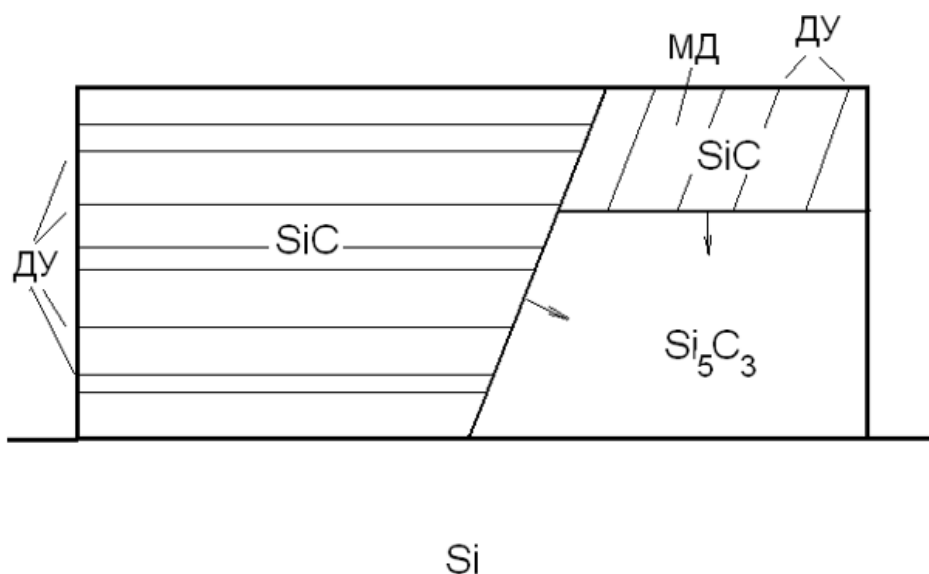


Рисунок 4.6 – Схема формирования пакетной структуры зерен $\beta\text{-SiC}$ через бездиффузионное превращение $\text{Si}_5\text{C}_3 \rightarrow \text{SiC}$

4.3. Выводы по главе 4

Детально исследованы субструктура плёнок и межфазная граница $\beta\text{-SiC}/(111)\text{Si}$, образующихся в результате карбидизации поверхности кремниевой подложки в атмосфере метана методом ИФО пластин кремния.

Установлено, что формируется нанокристаллическая эпитаксиальная пленочная гетероструктура $\beta\text{-SiC}/(111)\text{Si}$. Питание зоны реакции осуществляется за счет восходящей поверхностной и зернограничной диффузии атомов Si через слой SiC, в результате в приграничной области подложки формируется система ограниченных полостей. Субструктура зерен $\beta\text{-SiC}$ характеризуются высокой плотностью дефектов упаковки 10^7 см^{-1} по (111), являющимися прослойками гексагональной фазы.

Эпитаксия реализуется по двум ориентационным соотношениям (3.1) и (4.3), отвечающим ориентациям совпадения с высокой плотностью совпадающих узлов. Основное ОС (3.1) удовлетворяет одновременно двум кристаллогеометрическим критериям эпитаксии. Дополнительные ориентации (4.1) и (4.3) возникают в результате механического двойникования при релаксации термических напряжений сжатия пленки на кремниевой подложке. Межфазная граница некогерентная.

Предложена модель образования пакетной структуры дефектов упаковки, согласно которой фаза образуется β -SiC через бездиффузионное превращение из первой карбидной метастабильной фазы Si_5C_3 .

Высокоугловые ГЗ в пленке β -SiC являются границами специального типа, что обеспечивает низкую шероховатость поверхности, механическую и термическую прочность.

Глава 5. Влияние фотонной активации синтеза β -SiC на (111)Si

В разделах 3.1.1 и 3.2.1 определены режимы синтеза сплошных пленок β -SiC на Si методом ТО и ФО пластин кремния в углеродосодержащей атмосфере. Установлено, что пороговое значение температуры образования SiC при ТО и плотности энергии при ФО составляет около 1125 К и 240 Дж·см⁻² соответственно. Начиная с этих значений на поверхности подложки Si формируются сплошные пленки SiC кубической модификации (3C) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.436$ нм.

5.1. Энергии активации процессов рекристаллизации и роста субзерен при синтезе пленок β -SiC на (111) Si в атмосфере метана

В этом разделе для оценки эффективной энергии активации рекристаллизации и роста субзерен при синтезе пленок β -SiC методом ИФО проведены исследования их субструктуры и морфологии в зависимости от плотности энергии светового излучения.

Облучение проводили с одной стороны, при этом исходили из того, что на облучаемой стороне синтез происходит при участии фотонной активации процессов, на не облучаемой стороне только за счет термической активации.

Температуры синтеза на облучаемой стороне пластины для всех значений плотности энергии поступающей на образец (E) рассчитывали методом интерполяции по двум известным точкам: температуры плавления эвтектики в системе Si–C ($T_{nl} = 1677$ К) при $E_{nl} = 284$ Дж·см⁻² и пороговой температуры синтеза ($T_c = 1125$ К) при $E_c = 240$ Дж·см⁻². В этом температурном интервале для кремниевых пластин толщиной менее 1 мм при ИФО секундного диапазона функция $T(E)$ хорошо интерполируется зависимостью $T = T_{nl}(1 - \beta(1 - E/E_{nl}))^{1/4}$ (глава 2), где T_{nl} – температура плавления эвтектики Si–C, E – плотность энергии излучения в пакете импульсов, E_{nl} – плотность энергии излучения при достижении

температуры плавления, коэффициент пропорциональности $\beta = 4.31$ (определяется из условия $T_c = 1125$ К при $E_c = 240$ Дж·см⁻¹). Температуры на не облучаемой стороне в этом же диапазоне E принимали на 5 К ниже.

На рисунках 5.1 и 5.2 представлены светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения, характеризующие субструктуру пленок β -SiC, синтезированных на обеих сторонах пластины кремния при $E = 269$ и 284 Дж·см⁻². Как видно из рисунков, общей характеристикой пленок β -SiC, полученных при различных E , является их блочная мозаичная субструктура. Размеры ее субструктурных элементов (зерна, субзерна) монотонно возрастают с увеличением плотности энергии ИФО. Средний размер зерен (R) и субзерен (D) определены из статистической обработки размеров на АСМ – изображениях и областей когерентного рассеяния (не менее 300) на темнопольных ПЭМ-изображениях, при этом погрешность не превышает 0.3 нм. Малый размер субзерен накладывает ограничение на их минимальную взаимную разориентацию, составляющую не менее 3° для 5 нм и $1,5^\circ$ для 10 нм. Границы зерен образованы 60° и 180° – границами в соответствии с текстурой по соотношению (3.1) с учетом двойниковых позиций.

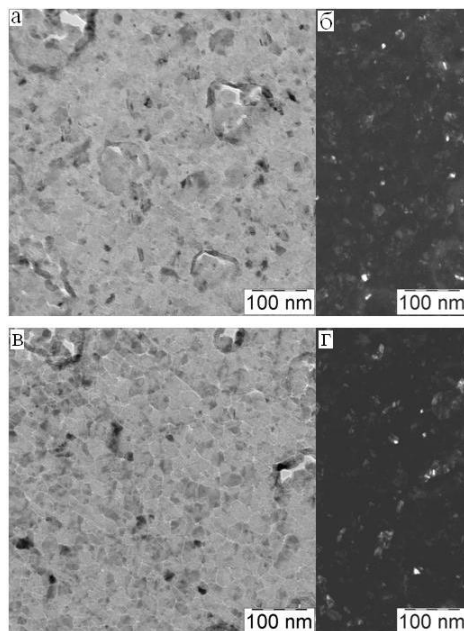


Рисунок 5.1 – ПЭМ-изображения пленок β -SiC, синтезированных на облучаемой (а, б) и на не облучаемой (в, г) сторонах пластины кремния при $E = 269$ Дж·см⁻² (светлопольное (а, в) и темнопольное (б, г)

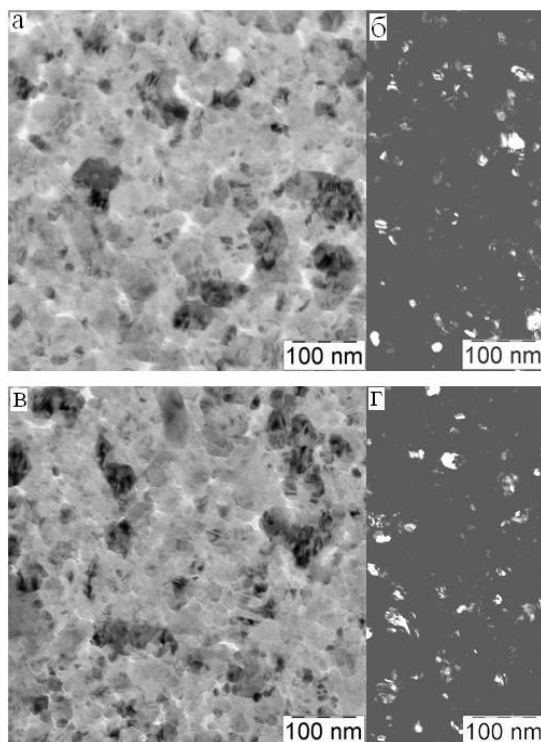


Рисунок 5.2 –ПЭМ-изображения пленок β -SiC, синтезированных на облучаемой (а, б) и на не облучаемой (в, г) сторонах пластины кремния при $E = 284 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (светлопольное (а, в) и темнопольное (б, г))

На рисунке 5.3 представлены АСМ-изображения поверхности пленок, синтезированных на обеих сторонах пластины кремния при $E = 269$ и $284 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$.

Анализ их контраста подтверждает вывод о блочности субструктуры пленок и о канавках по границам блоков, сделанный по данным ПЭМ.

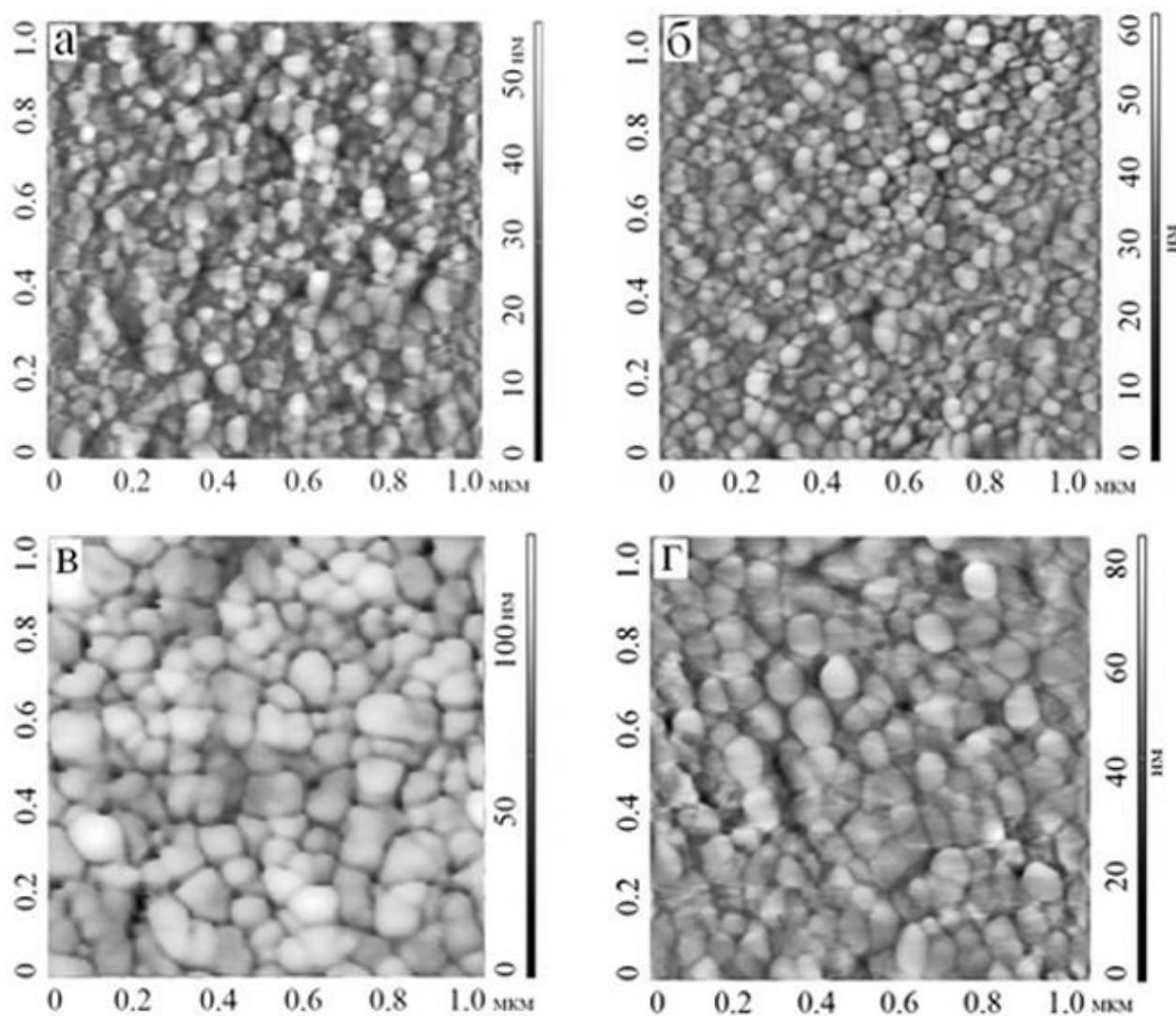


Рисунок 5.3 – АСМ-изображения поверхности пленок β -SiC, синтезированных на облучаемой (а, в) и на не облучаемой (б, г) сторонах пластины кремния при $E = 269 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (а, б) и $E = 284 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (в, г)

На рисунке 5.4 представлены гистограммы распределения высоты, соответствующие АСМ-изображениям. Они характеризуются одномодальностью распределения высоты поверхности пленок, что свидетельствует об однородности их морфологии.

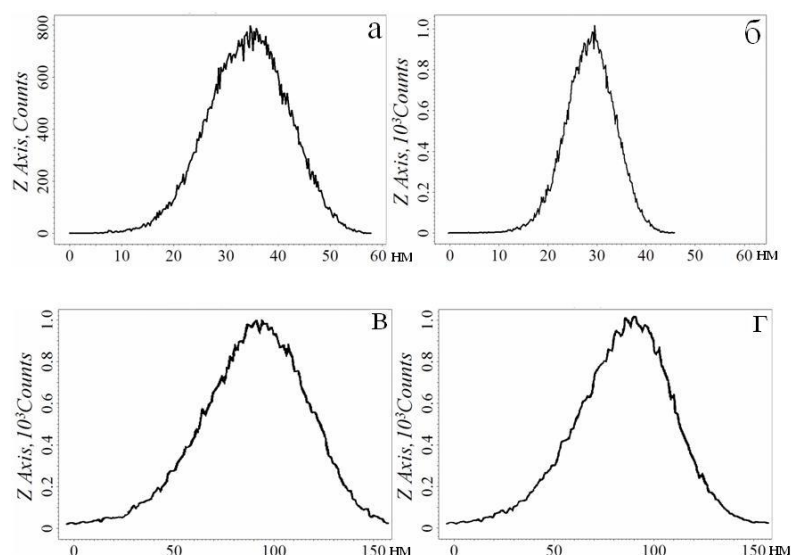


Рисунок 5.4 – Гистограммы распределения высоты пленок β -SiC, синтезированных на облучаемой (а, в) и на не облучаемой (б, г) сторонах пластины кремния при $E = 269 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ (а, б) и $E = 284 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ (в, г)

Сводные данные значений среднего размера зерен и субзерен в зависимости от дозы облучения и соответствующей температуры с лицевой (ИФО) и обратной стороны (БТО) по результатам ПЭМ и АСМ исследований представлены в таблицах 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1. Средний размер зерен пленки SiC на Si в зависимости от температуры синтеза при ИФО и БТО

ИФО				
$E, \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$	T, К	$1/\Theta, \text{ эВ}^{-1}$	R, нм	Ln R
269	1573	7,38	55	4,01
273	1605	7.23	67	4,20
277	1637	7.09	78	4,36
284	1677	6.92	99	4,59
БТО				
	1568	7,40	37	3,61
	1600	7.25	46	3,84
	1632	7.11	62	4,12
	1672	6.94	83	4,42

Таблица 5.2. Средний размер субзерен пленки SiC на Si в зависимости от температуры синтеза при ИФО и БТО

ИФО				
E, Дж·см ⁻²	T, К	1/θ, эВ ⁻¹	D, нм	Ln D
269	1573	7,38	4,2	1,44
273	1605	7.23	5,0	1,60
277	1637	7.09	6,0	1,79
284	1677	6.92	7,9	2,07
БТО				
	1568	7,40	3,9	1,35
	1600	7.25	4,2	1,41
	1632	7.11	5,4	1,68
	1672	6.94	7,0	1,95

На рисунке 5.5 построены графические зависимости логарифма D и R от обратной приведенной температуры $1/\theta$ (эВ⁻¹). Как видно из графиков, точки укладываются в линейные зависимости, соответствующие следующим значениям эффективной энергии активации процессов: рекристаллизации пленки β -SiC – 1,3 эВ при ИФО и – 1,8 эВ при БТО; роста субзерен пленки β -SiC – 1,4 эВ одинаковой для ИФО и БТО. Из сравнения размеров субструктурных и морфологических элементов пленок β -SiC, синтезированных на лицевой (ИФО) и обратной (БТО) стороне подложек Si, следует, что их значения при ИФО выше, чем при БТО. Разница температур в 5 К на лицевой и обратной стороне не объясняет наблюдаемого различия, и эффект связан с фотонной активацией синтеза. Количественно влияние фотонной активации проявляется и в снижении эффективной энергии активации процесса рекристаллизации пленок, лимитированного механизмом поверхностной диффузии атомов кремния. В тоже время, на энергию активации процесса роста субзерен фотонная активация практически не влияет.

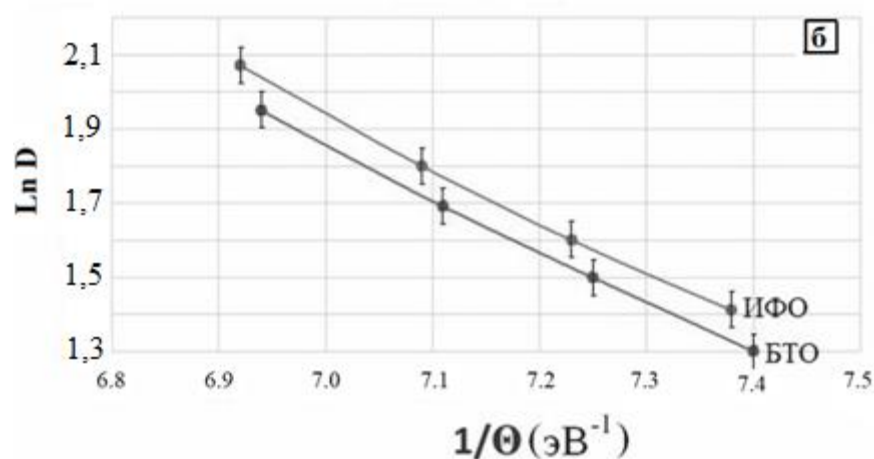
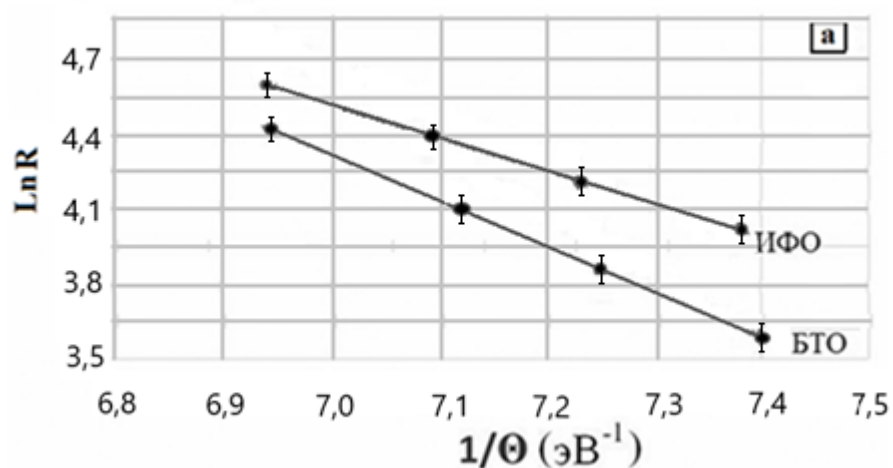


Рисунок 5.5 – Графические зависимости: а – логарифм квадрата среднего размера зерна (R) от обратной приведенной температуры $1/\theta$ (эВ⁻¹), б – среднего размера субзерна (D) от обратной приведенной температуры $1/\theta$ (эВ⁻¹)

Для установления преобладающих механизмов сложных процессов твердофазного синтеза необходимо сопоставить полученные значения эффективной энергии активации с известными энергиями активации элементарных процессов. Так, например, известны следующие значения энергии активации: поверхностной диффузии в монокристалле SiC для атомов Si при 1600 К (3,5-4 эВ) [129]; и скольжения дислокаций в поликристаллической пленке (1,3 эВ) [130]. Исходя из теоретической кинетической зависимости $\langle R \rangle^2 = D_{\text{diff}} \cdot t$, где D_{diff} – коэффициент диффузии, t – время отжига, можно показать, что при условии экспоненциальной зависимости $D_{\text{diff}} \ln R = -E_{\text{diff}}/2kT + C$, где E_{diff} – энергия

активации поверхностной диффузии, C – предэкспоненциальный фактор. В этом случае, полученные из аррениусовской зависимости значения эффективной энергии активации рекристаллизации соответствуют следующим значениям $E_{\text{diff}} = 2,6$ эВ при ИФО и $E_{\text{diff}} = 3,6$ эВ при БТО. Сопоставление показывает, что процесс роста зерен, очевидно, определяется поверхностной диффузией атомов Si, а процесс роста субзерен лимитирован скольжением дислокаций. Более низкие значения эффективной энергии активации рекристаллизации по сравнению с энергией активации диффузии, возможно, связаны с частичным согласованием элементарных актов диффузии и химической реакции [131]

5.2. Модели и оценка действия фотонной активации на диффузионные процессы

В разделе 5.1 показано влияние фотонной активации синтеза пленки β -SiC, проявляющийся в том, что при ИФО эффективная энергия рекристаллизации составляет около 1,3 эВ, а при БТО – 1,8 эВ. Кроме того, положение прямых на аррениусовской зависимости свидетельствует о более высоком значении предэкспоненциального фактора при ИФО по сравнению с БТО.

Поскольку, гауссовский вид гистограмм распределений высоты указывает на развитие рельефа поверхности по механизмам марковских процессов диффузии, то энергию активации диффузии можно оценить из известной зависимости $\langle R \rangle^2 = Dt$. Следовательно, энергия активации диффузии при ИФО близка к $E_a^f = 2,6$ эВ, а при БТО – $E_a^T = 3,6$ эВ и в абсолютном выражении эффект составляет $\Delta E_a = E_a^T - E_a^f = 1$ эВ.

В этом разделе представлены два возможных механизма фотонной активации процессов диффузии. Известно, что диффузия в карбиде кремния протекает по вакансионному механизму [81]. В этом случае температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-(E_V + E_M)/kT), \quad (5.1)$$

где D_0 – предэкспоненциальный (частотный) фактор, E_V – энергия образования Френкелевских пар, E_M – энергия миграции атомов, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. В работах [81, 128] приведены данные для значения энергии миграции E_M атомов кремния (3,6 эВ) и энергии активации ($E_V + E_M$) объемной диффузии по вакансионному механизму в монокристалле SiC для атомов C и Si при 1600 К (7-8 эВ) соответственно.

Согласно традиционной термодинамической модели, измеренные значения ($E_V + E_M$) и D_0 содержат вклады энтальпий и энтропий образования пар атом-вакансия, а также собственного движения атомов. Таким образом, фотонное облучение в принципе может влиять на любой или оба вклада. Для осуществления фотонной активации диффузии требуется присутствие вакансий в количестве, на много порядков превышающем равновесное для карбида кремния при данных температурах. Это свидетельствует о том, что при ИФО гетероструктур SiC/Si происходит интенсивная генерация вакансий. Известные ионизационные механизмы в данном случае не работают из-за недостаточной энергии квантов спектрального диапазона ламп. Спектр излучения ксеноновых ламп ИНП-16/250 представлен на рисунке 5.6, является некогерентным, охватывает диапазон длин волн 200 – 1200 нм.

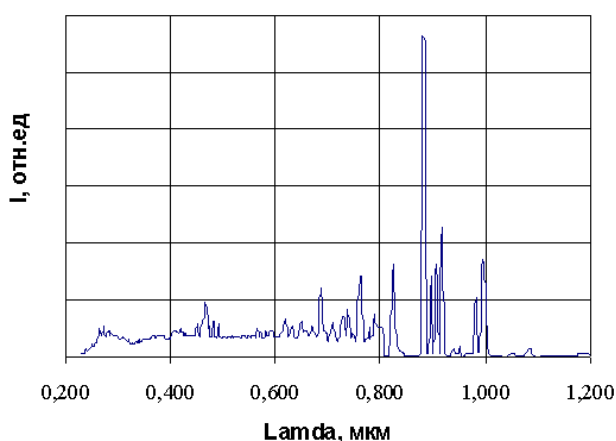


Рисунок 5.6 – Спектральное распределение интенсивности излучения ксеноновых ламп ИНП 16/250 [132]

Первый механизм, физическая сущность которого заключается в снижении активационного барьера для формирования пары Френкеля при возбуждении валентных связей в окрестности узла кристаллической решетки.

Электронные состояния зоны проводимости в ковалентных кристаллах аналогичны антисвязывающим молекулярным орбиталям [118]. Несмотря на то, что при достижимых уровнях возбуждения в зону проводимости переходит лишь малая доля валентных электронов, для процессов, в которых существенно локальное разрыхление решетки кристалла, переход электронов из связывающих в антисвязывающее состояния (образование электронно-дырочной пары) может существенно увеличить скорость фотостимулированной диффузии. [118]. Возбужденная связь требует меньшей энергии для своего разрыва.

Оценить концентрацию возбужденных узлов в карбиде кремния при ИФО можно следующим образом: ксеноновые лампы характеризуются практически равномерным спектром излучения шириной около 3 эВ. Коэффициент поглощения карбида кремния для середины спектрального диапазона составляет $\alpha \sim 10^7 \text{ м}^{-1}$. Благодаря широкому спектру падающего излучения скорость генерации электронно-дырочных пар (ЭДП) в единице объема (G) в приповерхностном слое (1 мкм) оценочно составляет $G \sim 10^{32} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Стационарная концентрация ЭДП при ФО составляет $N = G\tau$, где τ – время жизни носителей ($\sim 10^{-6} \text{ с}$). Тогда $N \sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Доля возбужденных валентных связей $\delta \sim (VN)^2 = (I/I_c)^2 \sim 10^{-6}$, где V – объем на атом (10^{-29} м^3), I – интенсивность излучения ($10^2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$), а I_c – интенсивность излучения, при которой практически все связи будут возбуждены ($I_c = 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$). В работе [118] снижение энергетического барьера образования ЭДП при ФО E_v можно оценить по формуле $\Delta E = kT \ln(I/I_c)$, которое для карбида кремния составляет 1 эВ.

Второй механизм базируется на представлении, что при распаде электронного возбуждения в кристалле возможны нетепловые процессы, которые приводят к значительным структурным перестройкам. В работе [140] предложен гиперзвуковой механизм этих нетепловых процессов. Безизлучательный распад

электронного возбуждения, локализованного в некотором малом объёме (точечные дефекты, примесь и т.п.) происходит благодаря электрон-фононному взаимодействию, которое может быть учтено оператором неадиабатичности $\hat{L}_{s's}$ уравнения для колебательной подсистемы в s -ом электронном состоянии [134, 135]:

$$\hat{H}_s \Phi_s(q) + \sum_{s'} \hat{L}_{s's} \Phi_{s'}(q) = E \Phi_s(q) \quad (5.2)$$

где $\hat{H}_s$ и $\Phi_s(q)$ – гамильтониан и волновая функция колебательной подсистемы кристалла в s -ом электронном состоянии. Если это взаимодействие достаточно мало, то локализованное электронное возбуждение можно рассматривать как квазистационарное, резонансно взаимодействующее с кристаллическими фононами [136], и применить теорию нестационарных возмущений. В таком случае вероятность распада электронного возбуждения $P(t)$ некоторого примесного центра будет:

$$P(t) \approx e^{-\Gamma t}, \quad (5.3)$$

где Γ – чисто мнимая величина ввиду эрмитовости оператора Гамильтона. Следовательно, выражение (5.3) является периодической функцией с очень большим периодом теоретического возврата колебательной энергии к локальному центру (период Пуанкаре) [134]. Тогда в рамках, например, модели Биксона-Йортнера для вероятности нахождения системы в моменты времени значительно меньшие по сравнению с этим периодом из выражения (5.3) следует [134]:

$$P(t) \approx \exp\left(-\frac{2\pi}{\hbar} M^2 \rho t\right), \quad (5.4)$$

где M – матричный элемент оператора неадиабатичности, ρ – плотность энергетических состояний, близких по значению энергии к квазистационарному состоянию.

Таким образом, возбуждённое состояние распадается с возбуждением колебаний лишь некоторых частот (мод нормальных колебаний), находящихся в «резонансе» с первоначальным состоянием. Это обстоятельство указывает на то, что сначала возбуждаются далеко не все нормальные колебания кристалла, а только некоторые, число которых ограничено. Следовательно, в начальные моменты распада энергия электронного возбуждения сразу не переходит в энергию тепловых колебаний, которые отличаются равномерным распределением энергии по всем степеням свободы. Поэтому возникающему ограниченному числу колебательных мод соответствуют колебания кристалла с очень большими амплитудами, значительно превышающими тепловые. Это равносильно испусканию из места локализации первоначального электронного возбуждения большого количества фононов или же гиперзвука высокой интенсивности. Проходя вглубь кристалла, гиперзвуковые волны способны произвести перестройку структуры кристалла, создать новые дефекты, что возможно лишь при очень высоких температурах. Такое воздействие можно описать некоторой эффективной температурой $T_{эф}$, при которой возможны такие же амплитуды колебаний. Это объясняет то, что при таком безизлучательном распаде легче преодолеваются энергетические барьеры, связанные со структурной перестройкой.

5.3. Выводы по главе 5

Исследованы субструктура и морфология пленок β -SiC методом ИФО в зависимости от плотности энергии светового излучения. Проведена качественная и количественная оценка действия фотонной активации на диффузионные процессы.

Показано, что средний размер зерен пленки β -SiC, синтезированной на облучаемой стороне пластины (ИФО) выше, чем на необлучаемой стороне (БТО).

Количественно влияние фотонной активации проявляется и в снижении эффективной энергии активации процесса рекристаллизации пленок,

лимитированного механизмом поверхностной диффузии атомов кремния. В тоже время, на энергию активации процесса роста субзерен фотонная активация практически не влияет.

Учитывая, что размеры зерен определяются процессом коалесценции, лимитированного поверхностной диффузией атомов Si, полученные значения эффективной энергии активации процессов: рекристаллизации пленки β -SiC – можно соотнести с энергией активации поверхностной диффузией атомов кремния 2,6 эВ при ИФО и – 3,2 эВ при БТО.

Эффективная энергия активации роста субзерен пленки β -SiC – 1,4 эВ одинакова для ИФО и БТО и близка к значению энергии активации скольжения зернограницных дислокаций в SiC, таким образом, полученный результат позволяет предположить, что процесс роста субзерен лимитирован скольжением дислокаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

1. Влияние ювенильности поверхности подложки в процессе ее карбидизации проявляется в том, что на ювенильной поверхности формируется сплошная эпитаксиальная пленки β -SiC, тогда как на неювенильной поверхности (скол на воздухе) карбидообразование происходит при той же температуре в местах пробоя естественного оксида в виде островков β -SiC.

2. В твердофазной реакции карбидообразования на подложке Si первой образуется метастабильная фаза Si_5C_3 структурного типа B20, устойчивость которой обусловлена когерентным сопряжением с решеткой кремния. Фазовый переход B20 в β -SiC осуществляется путем бездиффузионного превращения.

3. Эффект фотонной активации твердофазного синтеза пленок карбида кремния на кремниевой подложке проявляется в снижении эффективной энергии активации процесса рекристаллизации зёрен при ИФО на 0,5 эВ по сравнению с синтезом в эквивалентном режиме БТО.

4. Многоориентационный характер хемозэпитаксии при твердофазном синтезе эпитаксиальных пленок β -SiC на (111)Si предопределяет их высокую дисперсность. Основные ориентационные соотношения соответствуют двухосной текстуре в параллельной и двойниковой ориентации, дополнительные ориентации возникают путем механического двойникового, снимающего термические напряжения.

5. Межфазная граница β -SiC/(111)Si – некогерентная. Зеренная структура пленки β -SiC наследуется от субструктуры первой карбидной фазы Si_5C_3 (B20). Несоответствие решеток и особенности бездиффузионного превращения обуславливают высокую плотность дефектов упаковки и их пакетную структуру в субзернах пленки β -SiC.

6. Пороговые значения температуры при ТО и плотности энергии импульса при ФО для начала образования фазы карбида кремния на кремниевой подложке (111) Si составляют: $T = 1125 \text{ K}$ и $E = 240 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}$ (для пластин Si толщиной 0,45 мм) соответственно.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Severino A. 3C-SiC epitaxial growth on large area silicon: Thin films / A. Severino // Silicon Carbide Epitaxy. – 2012. – P. 145-191. ISBN: 978-81-308-0500-9
2. Steckl A. Growth of crystalline 3C-SiC on Si at reduced temperatures by chemical vapor deposition from silacyclobutane / A. Steckl, C. Yuan, J. Li, M. Loboda // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol.63 (24). – P. 3347.
3. Yasui K. Low-Temperature Heteroepitaxial Growth of SiC on (100) Si Using Hot-Mesh Chemical Vapor Deposition / K. Yasui, J. Eto, Y. Narita, M. Takata, T. Akahane // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol.44 (3). – P. 1361.
4. Golecki I. Single-crystalline, epitaxial cubic SiC films grown on (100) Si at 750 °C by chemical vapor deposition / I. Golecki, F. Reidinger, J. Marti // Applied Physics Letters. – 1992 – Vol.60. – P. 1703.
5. Lien W-C. Growth of epitaxial 3C-SiC films on Si (100) via low temperature SiC buffer layer / W-C. Lien, N. Ferralis, C. Carraio, R. Maboudian // Crystal Growth and Design. – 2010. – Vol.10. – P. 36.
6. Kim K. Formation mechanism of interfacial voids in the growth of SiC films on Si substrates / K. Kim, C. Park // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2001. – V. 19. – N 5.– P. 2636-2641.
7. Avigal Y. The growth of hetero-epitaxial SiC films by pyrolysis of various alkyl-silicon compounds / Y. Avigal, M. Schieber, R. LEvin // Journal of Crystal Growth. – 1974. – Vol.24/25. – P. 188.
8. Takahashi K. Effect of Al doping on low-temperature epitaxy of 3C-SiC/Si by chemical vapor deposition using hexamethyldisilane as a source material / K. Takahashi, S. Nishino, J. Saraie // Applied Physics Letters. – 1992. – Vol.61 (17). – P. 2081.
9. Madapura S. Heteroepitaxial growth of SiC on Si (100) and (111) by chemical vapor deposition using trimethylsilane / S. Madapura, A. Steckl, M. Loboda // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol.146 (3). – P. 1197.

10. Ferro G. Hexamethyldisilane/propane versus silane/propane precursors: application to the growth of high-quality 3C-SiC on Si / G. Ferro, J. Camassel, S. Juillaguet, Y. Stoemenos, J. Dazord, Y. Monteil // *Semiconductor Science Technology*. – 2003. – Vol.18. – P. 1015.
11. Hurtos E. Nucleation behavior during the first stages of SiC growth on different substrates / E. Hurtos, J. Rodriguez-Vejo, J. Bassas, M. Clavaguera-Mora, K. Zekentes // *Material Science and Engineering B*. – 1999. – Vol.61-62. – P. 549.
12. Golecki I. Single-crystalline, epitaxial cubic SiC films grown on (100) Si at 750 °C by chemical vapor deposition / I. Golecki, F. Reidinger, J. Marti // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 60 – P. 1703.
13. Yoon S. Growth of nanocrystalline 3C-SiC a on Si substrate by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition / S. Yoon, M. Kanga, D. Kima, B. Kima, K. Kima // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2002. – Vol. 3 (2). – P. 70.
14. Bittencourt C. Influence of substrate temperature on formation of an SiC buffer layer by reaction of Si (100) with silane-methane plasma / C. Bittencourt // *Semiconductor Science Technology*. – 2000 – Vol. 15. – P. 1115.
15. Kordina O. Growth of 3CSiC on on-axis Si (100) substrates by chemical vapor deposition / O. Kordina, L. Bjorketun, A. Henry, C. Hallin, L. Hultman, E. Janzen // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 154. – P. 303.
16. Kordina O. Growth of SiC by “Hot-Wall” CVD and HTCVD / O. Kordina, C. Hallin, A. Henry, I. Ivanov, A. Ellison, E. Janzen // *Physica Status Solidi (b)*. – 1997 – Vol. 202. – P. 321.
17. Лебедев и др. Особенности роста пленок 3C-SiC/Si, изготовленных методом HTCVD // *Оптическая память и нейронные сети*. – 2023. – Том 32. – Приложение 1.
18. Ahmed N. Si diffusion induced adhesion and corrosion resistance in annealed RF sputtered SiC films on graphite substrate / N. Ahmed, A. Ashraf, H. Pervaiz, A. Ahmed // *Qayyum Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – P. 11009–11017.

19. Hernandez M. Study of surface defects on 3C–SiC films grown on Si (111) by CVD / M. Hernandez, G. Ferro, T. Chassagne, J. Dazord, Y. Monteil // Journal of Crystal Growth. – 2003. – Vol. 253. – P. 95.
20. Ishida Y. Investigation of antiphase domain annihilation mechanism in 3C–SiC on Si substrates / Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, S. Yoshida // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94 (7). – P. 4676.
21. Ishida Y. Effect of reduced pressure on 3C-SiC heteroepitaxial growth on Si by CVD / Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, K Arai, S. Yoshida // Chemical Vapor Deposition. – 2006. – Vol. 12. – P. 495.
22. Severino A. Structural defects in (100) 3C-SiC heteroepitaxy: Influence of the buffer layer morphology on generation and propagation of stacking faults and microtwins / A. Severino, C. Frewin, C. Bongiorno, R. Anzalone, S. Saddow, F. La Via // Diamone and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1440.
23. Tin C. Reduction of etch pits in heteroepitaxial growth of 3C–SiC on silicon / C. Tin R. Hu, R. Coston, J. Park // Journal of Crystal Growth. – 1995. – Vol. 148. – P. 116.
24. Steckl A. Atomic probe microscopy of 3C SiC films grown on 6H SiC substrates / A. Steckl, M. Roth, J. Powell, D. Larkin // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 62 (20). – P. 2545.
25. Yun J. Dependence of stacking fault and twin densities on deposition conditions during 3C-SiC heteroepitaxial growth on on-axis Si (001) substrates / J. Yun, T. Takahashi, Y. Ishida, H. Okumura // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 291. – P. 140.
26. Yun J. Reductions of twin and protrusion in 3C-SiC heteroepitaxial growth on Si (100) / J. Yun, T. Takahashi, Y. Ishida, H. Okumura, T. Mitani // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 291. – P. 148.
27. Severino A. High-quality 6 inch (111) 3C-SiC films grown on off-axis (111) Si substrates / A. Severino, C. Bongiorno, N. Piluso, M. Italia, M. Mauceri, G. Condorelli, B. Cafra, F. La Via // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518. – P. S165.

28. Kusumori T. Reduction in double-positioning boundaries in 3C–SiC epitaxial films fabricated on Si (111) substrates / T. Kusumori, H. Muto, M. Okada, P. Jin // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 513 (1-2). – P. 307.
29. Roy S. Transmission electron microscopy investigation of microtwins and double positioning domains in (111) 3 C -SiC in relation with the carbonization conditions / S. Roy, M. Portail, T. Chassagne, J. Chauveau, P. Vennegues, M. Zielinski // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 95 (8). – P. 081903.
30. Anzalone R. Heteroepitaxial growth of (111)3C-SiC on (110) Si substrate by second order twins / R. Anzalone, C. Bongiorno, A. Severino, G. Abbondanza, G. Foti, F. La Via // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92 (22). – P. 224102.
31. Anzalone R. Growth Rate Effect on 3C-SiC Film Residual Stress on (100) Si Substrates / R. Anzalone, C. Locke, J. Carballo, N. Piluso, A. Severino, F. La Via // *Materials Science Forum*. – 2010. – Vol. 645-648. – P. 143.
32. Chen. Defect Inspection Techniques in SiC / Chen et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2022. – Vol. 17:30 <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03672-w>
33. Kurita T. Development of new complex machining technology for single crystal silicon carbide polishing / T. Kurita, K. Miyake, K. Kawata, K. Ashida, T. Kato // *Int J Autom Technol*. – 2016. – Vol.10(5). – P. 786–793.
34. Song H. Basal plane dislocation conversion near the epilayer/substrate interface in epitaxial growth of 4 of-axis 4H–SiC / H. Song, T. Sudarshan // *J Cryst Growth*. – 2013. – Vol. 371. – P. 94–101.
35. Kalinina E. The effect of irradiation on the properties of SiC and devices based on this compound / E. Kalinina // *Semiconductors*. – 2007. – Vol. 41(7). – P. 745–783.
36. Non-destructive recognition procedures of defects in silicon carbide wafers: Parts 1–3. JEITA Standards, EDR-4712/100/200/300, (2016–2018)
37. Ohtani N. Toward the reduction of performance-limiting defects in SiC epitaxial substrates / N. Ohtani // *ECS Trans*. – 2011. – Vol. 41(8). – P. 253.

38. Kamei K. Solution growth of single crystalline 6H, 4H-SiC using Si-Ti-C melt. / K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, T. Tanaka, A. Yauchi // J Cryst Growth. – 2009. – Vol. 311(3). – P. 855–858.
39. Matsuhata H. Surface defects generated by intrinsic origins on 4H-SiC epitaxial wafers observed by scanning electron microscopy / H. Matsuhata, N. Sugiyama, B. Chen, T. Yamashita, T. Hatakeyama, T. Sekiguchi // Microscopy. – 2017. – Vol. 66(2). – P. 95–102.
40. Kubota T. A nondestructive automated defect detection system for silicon carbide wafers / T. Kubota, P. Talekar, X. Ma, T. Sudarshan // Mach Vis Appl. – 2005. – Vol. 16(3). – P. 170–176.
41. Cheung R. Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments / R. Cheung // Singapore: World Scientific. – 2006. – C.181.
42. Feng G. Characterization of major in-grown stacking faults in 4H-SiC epilayers / G. Feng, J. Suda, T. Kimoto // Physica B Condens Matter. – 2009. – Vol. 404(23–24). – P. 4745–4748.
43. Hong M. Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals / M. Hong, A. Samant, P. Pirouz // Philos Mag A. – 2000. – Vol. 80(4). – P. 919–935.
46. Ma P. Three-dimensional detection and quantification of defects in SiC by optical coherence tomography / P. Ma, J. Ni, J. Sun, X. Zhang, J. Li, H. Chen // Appl Opt. – 2020. – Vol. 59(6). – P. 1746–1755.
48. Zhao L. Surface defects in 4H-SiC homoepitaxial layers / L. Zhao // Nanotechnol Precis Eng. – 2020. – Vol. 3(4). – P. 229–234.
49. Kimoto T. Bulk and epitaxial growth of silicon carbide / T. Kimoto // Prog Cryst Growth Charact Mater. – 2016. – Vol. 62(2). – P. 329–351.
50. Fujiwara H. Effects of C/ Si ratio in fast epitaxial growth of 4H-SiC (0001) by vertical hot-wall chemical vapor deposition / H. Fujiwara, K. Danno, T. Kimoto, T. Tojo, H. Matsunami // J Cryst Growth. – 2005. – Vol. 281(2–4). – P. 370–376.
51. Singh R. Reliability and performance limitations in SiC power devices / R. Singh // Microelectron Reliab. – 2006. – Vol. 46(5–6). – P. 713–730.

52. Neudeck P. Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers / P. Neudeck, J. Powell // IEEE Electron Device Lett. – 1994. – Vol. 15(2). – P. 63–65.
53. Kimoto T. Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices / T. Kimoto // Jpn J Appl Phys. – 2015. – Vol. 54(4). – P. 040103.
54. Li L. Effect of wafer defects on electrical properties and yields of SiC Devices / L. Li, H. Yan, J. Li, Q. Li, T. Zhu, H. Wu, R. Liu, R. Jin, J. Wu. // J Phys Conf Ser. – 2021. – Vol. 2033(1). – P. 012095.
55. Van Brunt E. Performance and reliability impacts of extended epitaxial defects on 4H-SiC power devices / E. Van Brunt, A. Burk, D. Lichtenwalner, R. Leonard, S. Sabri, D. Gajewski, A. Mackenzie, B. Hull, S. Allen, J. Palmour // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd. – 2018. – Vol. 924. – P. 137–142.
56. Isshiki T. Observation of a latent scratch on chemo-mechanical polished 4H-SiC wafer by mirror projection electron microscopy / T. Isshiki, M. Hasegawa, T. Sato, K. Kobayashi, A. Miyaki, M. Iyoki, T. Yamaoka, K. Onuki // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd. – 2018. – Vol. 924. – P. 543–546.
57. Fujiwara H. Relationship between threading dislocation and leakage current in 4H-SiC diodes / H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuno, T. Ishikawa, Y. Watanabe, T. Endo // Appl Phys Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 242102.
58. Katsuno T. Analysis of surface morphology at leakage current sources of 4H-SiC Schottky barrier diodes / T. Katsuno, Y. Watanabe, H. Fujiwara, M. Konishi, H. Naruoka, J. Morimoto, T. Morino, T. Endo // Appl Phys Lett. – 2011. – Vol. 98. – P. 222111.
59. Saitoh H. Origin of leakage current in SiC Schottky barrier diodes at high temperature / H. Saitoh, T. Kimoto, H. Matsunami // MSF. – 2004. – Vol. 457–460. – P. 997–1000.
60. Grekov A. Effect of crystallographic defects on the reverse performance of 4H-SiC JBS diodes / A. Grekov, Q. Zhang, H. Fatima, A. Agarwal, T. Sudarshana // Microelectron Reliab. – 2008. – Vol. 48(10). – P. 1664–1668.

61. Li J. Effect of various defects on 4H-SiC Schottky diode performance and its relation to epitaxial growth conditions / J. Li, C. Meng, L. Yu, Y. Li, F. Yan, P. Han // *Micromachines*. – 2020. – Vol. 11(6). – P. 609.
62. Katsuno T. Effects of surface and crystalline defects on reverse characteristics of 4H-SiC junction barrier Schottky diodes / T. Katsuno, Y. Watanabe, H. Fujiwara, M. Konishi, T. Yamamoto, T. Endo // *Jpn J Appl Phys*. – 2011. – Vol. 50. – P. 04DP04.
63. Lee K. An investigation on barrier inhomogeneities of 4H-SiC Schottky barrier diodes induced by surface morphology and traps / K. Lee, Y. Huang // *IEEE Trans Electron Devices*. – 2012. – Vol. 59(3). – P. 694–699.
64. Kohn V. Study of micropipe structure in SiC by x-ray phase contrast imaging / V. Kohn, T. Argunova, J. Je // *Appl Phys Lett*. – 2007. – Vol. 91(17). – P. 171901.
65. Wahab Q. Influence of epitaxial growth and substrate-induced defects on the breakdown of 4H-SiC Schottky diodes / Q. Wahab, A. Ellison, A. Henry, E. Janzén, C. Hallin // *Appl Phys Lett*. – 2000. – Vol. 76(19). – P. 2725–2727.
66. Lendenmann H. High-power SiC diodes: Characteristics, reliability and relation to material defects / H. Lendenmann, F. Dahlquist, P. Bergman, H. Bleichner, C. Hallin // In: *Materials science forum*. – 2002. – Vol. 389. – Trans Tech Publications Ltd. – P. 1259–1264.
67. Ha S. Nucleation sites of recombination-enhanced stacking fault formation in silicon carbide p-i-n diodes / S. Ha, M. Skowronski, H. Lendenmann // *J Appl Phys*. – 2004. – Vol. 96. – P. 393–398.
68. Fukuda K. Influence of processing and of material defects on the electrical characteristics of SiC-SBDs and SiC-MOSFETs / K. Fukuda, A. Kinoshita, T. Ohyanagi, R. Kosugi, T. Sakata, J. Senzaki, A. Minami, A. Shimozato, T. Suzuki // In: *Materials science forum*. – 2010. – Vol. 645. – Trans Tech Publications Ltd. – P. 655–660.
69. Han L. A review of SiC IGBT: models, fabrications, characteristics, and applications / L. Han, L. Liang, Y. Kang, Y. Qiu // *IEEE Trans Power Electron*. – 2020. – Vol. 36(2). – P. 2080–2093.

70. Guo J. Understanding the microstructures of triangular defects in 4H-SiC homoepitaxial / J. Guo, Y. Yang, B. Raghothamachar, T. Kim, M. Dudley, J. Kim // J Cryst Growth. – 2017. – Vol. 480. – P. 119–125.
71. Kimoto T. Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications / T. Kimoto, J. Cooper // Wiley. – 2014. – P. 400.
72. Li J-L. Influence of deep defects on electrical properties of Ni/4H-SiC Schottky diode / J-L. Li, Y. Li, L. Wang, Y. Xu, F. Yan, P. Han, // Chin Phys B – 2019. – Vol. 28. – P. 027303.
73. Mogab C.J. Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C_2H_2 / C.J. Mogab, H.J. Leamy // Journal of Applied Physics. – 1974. – V. 45. – N 3. – P. 1075-1084.
74. Cimalla V. Influence of the heating ramp on the heteroepitaxial growth of SiC on Si/ V. Cimalla, T. Stauden, G. Eichhorn, J. Pezoldt // Material Science and Engineering B. – 1999. – V. 61-62. – P. 553.
75. Li J. Nucleation and void formation mechanisms in SiC thin film growth on Si by carbonization/ J. Li, A. Steckl // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – V. 142 (2). – P. 634.
76. Seo Y. Effects of Experimental Parameters on Void Formation in the Growth of 3C-SiC Thin Film on Si Substrate / Y. Seo, K. Kim, H. Shim, K. Nahm, E. Suh, H. Lee, D. Kim, B. Lee // Journal of The Electrochemical Society. – 1998. – V. 145 (1). – P. 292.
77. Chen W. Growth of 3C-SiC on Si(100) by Low Pressure Chemical Vapor Deposition Using a Modified Four-Step Process / W. Chen, C. Chen, J. Hwang, C. Huang // Crystal Growth and Design. – 2009. – V. 9 (6). – P. 2616.
78. Severino A. Thin crystalline 3C-SiC layer growth through carbonization of differently oriented Si substrates/ A. Severino, G. D'Arrigo, C. Bongiorno, S. Scalese, G. Foti, F. La Via // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – P. 023518.

79. Burkland B. Effects of the Addition of Silane during Carbonization on the Epitaxy of 3C-SiC on Si/ B. Burkland, Z. Xie, J. Edgar, M. Ervin, J. Chaudhuri, S. Farsinivas // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – V. 149 (9). – P. G550.

80. Кукушкин С.А. Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (Обзор) / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92(4): – С. 584–610.

81. Кукушкин С.А. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор) / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов // Физика твердого тела. – 2014. – В. 56(8). – С. 1457–1485.

82. Кукушкин С.А. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // Физика твердого тела. – 2014. – В. 56(4). – С. 761–768.

83. Кукушкин С.А. Механизм образования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния при его росте методом замещения атомов / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // Физика твердого тела. – 2018. – В. 60(9). – С. 1841–1846.

84. Li J. Epitaxial Growth of 3C-SiC on Si(111) Substrates / J. Li, J. Zhu, X. Gao // Journal of Crystal Growth. – 2020. – Vol. 532. – P. 125406.

85. Nishino S. Production of Large-Area Single-Crystal Wafers of Cubic SiC for Semiconductor Devices / S. Nishino, J. Powell, H. Will // Applied Physics Letters. – 1983. – Vol. 42, № 5. – P. 460–462.

86. Vanacore G. Nanostructured 3C-SiC on Si by a network of (111) platelets: a fully textured film generated by intrinsic growth anisotropy / G. Vanacore, D. Chrastina, E. Scalise, L. Barbisan, M. Mauceri, F. La Via, G. Capitani, A. Marzegalli, R. Bergamaschini // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2022. – Vol. 24 – P. 24487

87. Severino A. 3C-SiC Heteroepitaxy on Si: The Role of the Substrate Orientation / A. Severino, et al. // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 522. – P. 124–129.

88. Fisher G. Towards a Unified View of Polytype Formation in Silicon Carbide / G. Fisher, P. Barnes // Philosophical Magazine A. – 1990. – Vol. 61, № 2. – P. 217–236.

89. Golecki I. Heteroepitaxial Growth of Beta-SiC on (110) Silicon / I. Golecki, et al // Applied Physics Letters. – 1988. – Vol. 53, № 16. – P. 1504–1506.
90. People R. Calculation of Critical Layer Thickness Versus Lattice Mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ Strained-Layer Heterostructures / R. People, J. Bean // Applied Physics Letters. – 1985. – Vol. 47, № 3. – P. 322–324.
91. Li J.P. et al. Structural characterization of nanometer SiC films grown on Si / J.P. Li [et. al.] // . – 1993. – Vol. 62, No. 24. – P. 3135-3137.
92. Reyes M. Development of a high-growth rate 3C-SiC on Si CVD process M Reyes, Y. Shishkin, S. Harvey, S. Saddow// MRS Online Proceedings Library. – 2006. – Vol. 911. – P. 0911-B08-01.
93. Nistor L. Transmission Electron Microscopy Study of the Microstructure of 3C-SiC Grown on Si by Chemical Vapor Deposition / L. Nistor, et al. // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101, № 10. – P. 103517.
94. Pérez-Rodríguez A. On the Formation of Voids in Silicon During Carbonization / A. Pérez-Rodríguez, et al. // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 77. – № 7. – P. 3357–3366.
95. Li Y. Mechanism of Void Formation in the Si Substrate During Carbonization / Y. Li, et al. // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 924. – P. 265–268.
96. Thomas B. Suppression of Void Formation in the Si Substrate During CVD Carbonization for 3C-SiC Buffer Layer Growth / B. Thomas, et al. // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 363. – P. 390–395.
97. Harbi N. Laser Surface Modification of Ceramic Coating Materials / N. Harbi, K. Benyounis, L. Looney, J. Stokes // Encyclopedia of Smart Ma-terials. – 2018. – Vol. 1. – P. 445-461.
98. Joshi G. Pulsed-light surface annealing for low contact resistance inter-faces between metal electrodes and bismuth telluride thermoelectric materials / G. Joshi, D. Mitchell, J. Ruedin, K. Hoover, R. Guzman, L. Wood. S. Savoy // J. Mater. Chem. C. – 2019. – Vol. 7. – P. 479-483.

99. Diegel M. Crystalline SiC thin film deposition by laser ablation: influence of laser surface activation / M. Diegel, F. Falk, R. Hergt, H. Hobert, H. Stafast // *Appl Phys A*. – 1998. – Vol. 66. – P. 183-187.
100. Sun Q. High-speed heteroepitaxial growth of 3C-SiC (111) thick films on Si (110) by laser chemical vapor deposition / Q. Sun, P. Zhu, Q. Xu, S. Zhang, J. Shi, H. Li, L. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101(3). – P. 1048-1057.
101. Herlin-Boime N. Flame Temperature Effect on the Structure of SiC Nanoparticles Grown by Laser Pyrolysis / N. Herlin-Boime, J. Vicens, C. Dufour, et al // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2004. – Vol. 6. – P. 63-70.
102. Arduino D. Silicon and Silicon Carbide Recrystallization by Laser Annealing: A Review / D. Arduino, S. Stassi, C. Spano, L. Scaltrito, S. Ferrero, V. Bertana // *Materials*. – 2023. – Vol. 16 (24). – P. 7674.
103. Лобанок М. Формирование эпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si методом быстрой вакуумно-термической обработки / М. Лобанок, С. Прокопьев, М. Моховиков, О. Королик, П. Гайдук // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. – 2022. – В. 2. – С. 79–86.
104. Аксянов И. Комбинационное рассеяние света в мозаичных пленках карбида кремния / И. Аксянов, М. Компан, И. Кулькова // *Физика твердого тела*. – 2010. – Vol. 52(9). – P. 1724–1728.
105. Ferro G. 3C-SiC heteroepitaxial growth on silicon: the quest for holy grail / G. Ferro // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2015. – Vol. 40(1). – P. 56–76.
106. Zimbone M. Extended defects in 3C-SiC: stacking faults, threading partial dislocations, and inverted domain boundaries / M. Zimbone, A. Sarikov, C. Bongiorno, A. Marzegalli, C. Calabretta, et al. // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 213. – P. 116915.
107. Komarov F. Thermal recrystallization of silicon amorphous layers after argon, oxygen and nitrogen ion implantation / F. Komarov, V. Solov'yev, V. Tishkov, S. Shirayev // *Radiation Effects*. – 1983. – Vol. 69(3–4). – P. 179–189.

108. Bosi M. 3C-SiC carbonization optimization and void reduction on misoriented Si substrates: from a research reactor to a production scale reactor / M. Bosi, C. Ferrari, D. Nilsson // CrystEng Comm. – 2016. – Vol. 18(39). – P. 7478–7486.
109. Zimbone M. Protrusions reduction in 3C-SiC thin film on Si / M. Zimbone, M. Mauceri, G. Litrico, C. Bongiorno, F. La Via // Journal of Crystal Growth. – 2018. – Vol. 498. – P. 248–257.
110. Солдатенко С. Субструктура эпитаксиальной пленки β -SiC, синтезированной пиролизом метана на (111) Si методом ИФО / С. Солдатенко, В. Кузьмина // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Материалы XIII Международной научно-технической конференции, Минск, (Беларусь). – 2018. – С. 169–175.
111. Steckl A. Epitaxial growth of beta-SiC on Si by RTCVD with C_3H_8 and SiH_4 / A. Steckl, J. Li // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1992. – Vol. 39. – P. 64–74.
112. В.М.Иевлев, С.Б.Кущев, Е.Н.Федорова. В кн. Структурные основы модификации материалов. Тезисы научной конференции. Обнинск, 2005. С. 57
113. Ю.М.Литвин, А.И.Климовская, А.С.Оберемок, П.М.Литвин, А.А.Стадник, А.Т.Ворощенко. В кн. Актуальные проблемы физики твёрдого тела. Сборник докладов на международной научной конференции ФТТ-2009. Т.2. Минск, 2009
114. Иевлев В. Синтез наноструктурированных пленок SiC при импульсной фотонной обработке Si в углеродсодержащей среде / В. Иевлев, В. Ильин, С. Кущев, С. Солдатенко, А. Лукин, Е. Белоногов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – Т. 10. – С. 48-53.
115. Venkataraman S. A study of the effect of ultraviolet (UV) and vacuum ultraviolet (VUV) photons on the minority carrier lifetime of single crystal silicon processed by rapid thermal and rapid photothermal processing / S. Venkataraman, R. Singh, V. Parihar, H. Poole, V. Yeludur, A. Ebong // J. Electron. Mater. – 1999. – Vol. 28. – P. 1394.

116. Ernst H.-J. Interband electronic excitation-assisted atomic-scale restructuring of metal surfaces by nanosecond pulsed laser light / H.-J. Ernst, F. Charra, L. Douillard // *Science*. – 1998. – V.279. – pp. 679–681.
117. Kamat P. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion / P. Kamat // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V.114. – pp. 2831–2837.
118. Белявский В. Подпороговое дефектообразование при мощной импульсной фотонной обработке кремния / В. Белявский, Ю. Капустин, В. Свиридов // *Физика и техника полупроводников*. – 1991. – Т.25. – С. 1204
119. Zhang Y. Photothermal Effects in Solid-State Reactions. / Y. Zhang, J. Chen // *Advanced Materials*. – 2018. – V.30(22). – P. 1705510.
120. Соловьёв Я. Моделирование нагрева кремниевых пластин при быстрой термической обработке на установке «УБТО 1801» / Я. Соловьёв, В. Пилипенко, В. Яковлев // *Доклады БГУИР*. – 2020. – № 18 (7). – С. 79–86.
121. Novotny L. Principles of Nano-Optics (2nd ed.) / L. Novotny, B. Hecht // Cambridge University Press. – 2012. – 584 p.
122. Иевлев В. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: учебное пособие / Под общ. ред. В. Иевлева. – Воронеж: Изд-во ВГТУ. – 2003. – 485 с.
123. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. – 1998.
124. Иевлев В. Твердофазный синтез пленок карбида кремния при фотонной активации процесса / В. Иевлев, С. Солдатенко, Е. Федорова, С. Показаньева // *Вестник ВГТУ, сер. Материаловедение*. – 2005. – №1.17. – С. 41-44.
125. Beisenov R. AES Studies of Heteroepitaxial SiC Films Deposited on Si and on Sapphire Substrates by MOCVDR / R. Beisenov, A. Ebrahim, Z. Zommorodian, S. Mansurov, A. Ignatiev // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2013. – V.15. – P. 259-263.
126. Иевлев В. ИК-Фурье спектроскопия пленок SiC, полученных при импульсной фотонной обработке кремния в углеродосодержащей среде

В. Иевлев, В. Ильин., С. Кущев, А. Лукин, П. Середин, С. Солдатенко // Известия вузов. Физика. –2009. – №12/3. – с. 77-80.

127. Кущев С. Синтез пленок SiC на Si при импульсной фотонной обработке и быстром термическом отжиге в углеродсодержащей среде / С. Кущев, С. Солдатенко // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – №7. – С. 18-22.

128. I.A. Zhuravel Structural and Phase Transformations in C/Si Multilayers during Annealing / I.A. Zhuravel et al // Technical Physics, 2014.–V.59. – No.5. – P. 701–707.

129. Bockstedte M. Ab initio study of the migration of intrinsic defects in 3C–SiC / M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov // Physical Review. – 2003. – В 68. – P. 205 201– (1–17).

130. Pelleg J. Diffusion in Ceramics / J. Pelleg // Springer International Publishing AG. – 2017. – 443 p.

131. Синельников Б. Модель электропроводности аморфных пленок карбида кремния с позиции фрактально-кластерной модели / Б. Синельников [и др.] // Вестник Северо-Кавказского технического университета. Ставрополь. – 2007. – № 1 (10). – С. 16–19.

132. Сербин О. Синтез нанодисперсных пленок титаната свинца и карбида вольфрама методом импульсной фотонной обработки // Дис. канд. физ.-мат. наук. Воронеж. – 2003. – 115 с.

133. Вавилова В. Гиперзвуковой механизм фотонной активации твердофазных процессов / В. Вавилова, В. Иевлев, А. Исаенко, А. Латышев, Л. Леонова, О. Овчинников, Н. Палий, В. Селиванов // Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов. Материалы 5 международной конф. Воронеж. ВГТУ. – 2003. – С. 31-33.

134. Медведев Э. Теория безизлучательных переходов в многоатомных молекулах. / Э. Медведев, В. Ошеров // М.: Наука. – 1983. – 280 с.

135. Коварский В. Кинетика безизлучательных процессов / В. Коварский // Кишинёв. Изд. АН МССР. – 1968. – 208 с.

136. Ландау Л. Квантовая механика / Л. Ландау, Е. Лифшиц // М.: Физ.-мат. лит. – 1963. – 702 с.